IV 517136

L BADEA

METODE DE STABILIRE A STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI CU IMPORTANȚĂ ANALITICĂ

Editura Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IRINEL BADEA

METODE DE STABILIRE A STRUCTURII COMPUŞILOR ORGANICI CU IMPORTANȚĂ ANALITICĂ

QL 245 201

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2002

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
COTA IV 517136
495/02

Referenţi ştiinţifici: prof. dr. Luminiţa Vlădescu
prof. dr. Valerică Dumitrescu

B.C.U. Bucuresti
C20021581

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale
BADEA, IRINEL
Metode de stabilire a structurii compuşilor organici cu importanţă analitică / Irinel Badea - Bucureşti: Editura Universităţii din Bucureşti, 2002
Bibliografie
ISBN 973-575-622-6

54

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Justificare şi mulţumiri

Deoarece prezenta lucrarea anunţă din frontispiciu existenţa unui singur autor se pare că e datoria acestuia de a sublinia încă o dată imposibilitatea actului intelectual solitar. Şi acest curs, asemenea oricărui demers explorator şi ştiinţific, nu s-a născut *ab initio*, ci a sedimentat, coroborat, coagulat, negat sau comparat idei, noţiuni şi concepte ai căror iniţiatori se află în pagini de cărţi sau în amintiri personale – unele destul de pregnante, altele nedrept estompate. Orice scriere este o scriere a sinelui, iar sinele nu se poate edifica decât prin contact (asociativ sau disjunctiv) cu alte minţi şi alte viziuni. Această lucrare este, aşadar, un omagiu adus tuturor celor care mi-au afectat, oblic sau direct, maniera de abordare ştiiţifică sau pedagogică, profesorilor mei eminenţi, colegilor, dar în egală măsură studenţilor mei. Fără motivantul "disconfort" pe care mi-l provoacă zilnic aceştia din urmă, fără dinamismul lor intelectual în căutare de "certitudini" multe din propriile mele certitudini ar fi rămas simple platitudini.

Prin acest curs am încercat să-l iniţiez pe citior în metodele şi metodologia necesare în scopul stabilirii structurii compuşilor organici cu importanţă analitică. Sunt prezentate pricipii ale metodelor UV – VIS, IR, Raman, RMN, MS sau RPE, dar mai ales metodologia în interpretarea spectrelor şi corelarea informaţiilor obţinute cu scopul declarat al stabilirii structurii reactivilor analitici. Acesta este un curs conceput pentru a fi uşor de consultat şi a asigura o mare libertate de mişcare. Ca discurs menit a clarifica şi consolida noţiuni ştiinţifice, cursul poate fi citit din "scoarţă în scoarţă", imboldul său lăuntric fiind unul unificator şi de revelare progresivă. În acelaşi timp, nu vă simţiţi descurajaţi de o lectură fragmentară, deoarece multe capitole sau subcapitole au fost gândite ca simple "ghiduri" ce deschid perspective şi pretind studiu personal suplimentar.

Adresându-se ***studenţilor***, deci acelora ce ***studiază***, acest curs are ca funcţie de bază dezbaterea de idei şi nu paralizarea oricărui imbold personal de a selecta, analiza şi decide. Într-un anumit sens, toţi suntem ***studenţi*** (sau ar trebui să fim) şi toţi investigăm cu propriile noastre instrumente şi abilităţi un obiect de studiu pe care-l presupunem omogen şi sofisticat. Cartea de faţă descurajează această percepţie şi îşi ia ca primă ipoteză tocmai reversul acesteia: există încă multiple locuri neexplotate şi noi ***studenţii*** suntem cei chemaţi să le cartografiem.

Mulţumiri domnului dr. Victor Mihalache de la Spitalul Militar – Bucureşti pentru imaginile RMN folosite în stabilirea diagnosticului, domnului Marc Bria, inginer de studii-Universitatea Lille I, Franţa pentru consultanţă de specialitate în domeniul RMN bidimensional şi celor ce administrează baza de date aist.go.jp/riodb pentru spectrele IR, Raman, RMN, MS şi RES pe care mi le-au pus la dispoziţie.

Irinel Badea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

I. RADIAȚIA LUMINOASĂ 2
- I. 1 Generalități 2
- I. 2 Aspecte cantitative. Legea Lambert – Beer 10
- I. 3 Principalele surse de radiații luminoase 10

II. SPECTROMETRIA ÎN DOMENIUL UV-VIS 12
- II. 1 Generalități 12
- II. 2 Spectrele UV – VIS 15
- II. 3 Regulile Woodward – Fieser 17
- II. 4 Spectrometria derivată 19
- II. 5 Aparatura în domeniul UV–VIS 20

II. SPECTROMETRIA ÎN DOMENIUL INFRAROȘU 22
- III. 1 Studiul cantitativ al energiei de vibrație 22
- III. 2 Domeniul spectral. Obținerea spectrelor 24
- III. 3 Aparatură 29
- III. 4 Aplicații 31

IV. SPECTROMETRIA RAMAN 41
- IV. 1 Domeniul spectral. Obținerea spectrelor 41
- IV. 2 Aparatură 44
- IV. 3 Aplicații 44

V. SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ 46
- V. 1 Studiul nucleelor cu I=1/2. RMN ^{1}H 47
- V. 2 Spectre RMN ^{1}H 51
- V. 3 Deplasarea chimică şi cuplajul spin-spin 54
- V. 4 Integrarea semnalului de RMN 67
- V. 5 Pregătirea probei pentru înregistrarea spectrelor RMN 69
- V. 6 Interpretarea spectrelor RMN 70
- V. 7 Aparatura 70
- V. 8 Aplicații 74
- V. 9 Spectrometria RMN ^{13}C 84
- V. 10 Aplicații RMN ^{13}C 87
- V. 11 RMN bidimensional 90
- V. 12 Aplicații RMN bidimensional 96
- V. 13 Alte aplicații ale tehnicii RMN 99

VI SPECTROMETRIA DE MASĂ 104
- VI. 1 Obținerea şi interpretarea spectrelor de masă 104
- VI. 2 Stabilirea structurii chimice 106
- VI. 3 Aplicații ale spectrometriei de masă 108

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII. REZONANȚĂ PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ 110

VIII. STABILIREA STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI CU IMPORTANȚĂ ANALITICĂ 112

BIBLIOGRAFIE 128

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RADIAȚIA LUMINOASĂ

I.1 Generalități

Metodele analitice care se folosesc pentru stabilirea structurii compușilor organici sunt în general bazate pe tehnici spectrometrice. Instrumentele folosite sunt construite pe principiul conform căruia radiația luminoasă emisă de o sursă se propagă printr-un mediu (proba) și ajunge la un receptor unde este detectată.

Dar ce este radiația luminoasă ? În 1666 Isaac Newton a descoperit că raza care vine de la soare este "*un amestec de lumini de diferite culori, în anumite proporții și care poate fi separat în componentele sale prin dispersie*".

Sir Isaac Newton (1642 – 1727)

"În anul 1666 (pe când mă ocupam cu șlefuirea lentilelor de altă formă decât cea sferică) mi-am procurat o prismă triunghiulară de sticlă pentru a studia cu ea celelalte fenomene ale culorilor. În acest scop am întunecat camera și în obloanele ei am făcut o mică deschidere circulară, pentru a lăsa să intre razele solare. În fața acestora am așezat o prismă în așa fel încât lumina se refracta pe peretele opus (fig.1). La început era o adevărată distracție să privesc lumina vie și intensă a culorilor produse acolo, dar după un răstimp, observând-o cu mai mare atenție am fost surprins să o văd sub forma unui dreptunghi lunguieț deși, potrivit legilor refracției, mă așteptam ca imaginea de pe perete să aibă o formă circulară. Pe laturile lungi culorile erau mărginite de linii drepte, iar la capete lumina scădea încetul cu încetul, astfel că era greu să determini forma imaginii, totuși părea că aici ea are forma unui semicerc.

Comparând lungimea și lățimea acestui spectru colorat am constatat că lungimea este de cinci ori mai mare, disproporție atât de exagerată încât îmi stârni o curiozitate neobișnuită să aflu de unde poate proveni"..."*Am luat două paravane și am așezat unul din ele imediat înapoia prismei de la fereastă astfel ca lumina să treacă printr-o mică deschidere făcută în el în acest scop și să cadă pe celălalt paravan pe care l-am așezat la o distanță de aproape 12 picioare, făcând mai întâi o mică deschidere în el pentru ca o parte din această lumină incidentă să treacă prin ea. Am pus o altă prismă înapoia paravanului și după ce lumina ieșea din deschiderea celui de-al doilea paravan lumina de o singură culoare trecea prin cea de-a doua prismă după care ajungea pe perete unde notam poziția fiecărei culori*"...."*Și astfel am aflat că adevărata cauză a lungimii acestor imagini nu este alta decât că lumina nu este asemenea sau omogenă ci constă din raze diferite, dintre care unele deviază mai mult decât altele*".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Experiențele și observațiile lui Isaac Newton au arătat că lumina albă est formată dintr-o infinitate de culori, acestea fiind deviate deferit de prismă. Cu toate acestea se consideră că lumina albă est formată din 7 culori: roșu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo și violet cel mai ușor observabile.

Astăzi este binecunoscut caracterul dual al lumii, acela de undă și particulă, cu ajutorul căruia se explică proprietățile radiației luminoase.

Caracterul ondulatoriu al luminii a fost imaginat pornind de la faptul că radiația luminoasă este formată din două componente: una electrică și una magnetică. Vectorii corespunzători celor două câmpuri electrice și magnetice sunt perpendiculari unul pe celălalt și variază sinusoidal. Radiația luminoasă se propagă pe direcție perpendiculară pe cei doi vectori (fig. 1). Existența undei electromegnetice nu poate explica toate proprietățile optice și atunci radiația luminoasă a fost considerată ca o serie discontină de pachete (cuante) de energie, denumite fotoni. S-a pus astfel baza tratării cuantice a luminii.

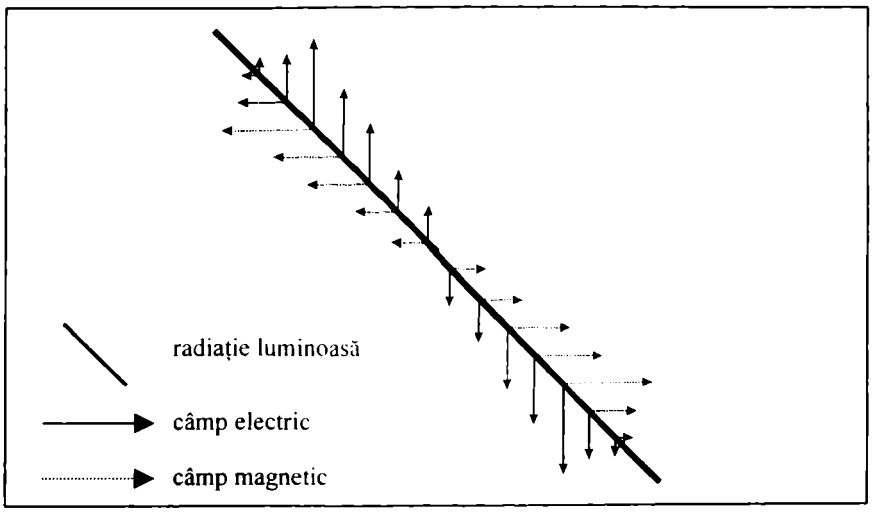


Fig. 1 Propagarea radiației luminoase

În orice mediu propagarea radiației luminoase este încetinită ca urmare a interacției dintre câmpul electromagnetic al acesteia și electronii din atomii sau moleculele existente în mediul respectiv.

Noțiunea de *spectroscopie* (1864) se referea inițial la o ramură a științei în care radiația luminoasă era descompusă ca urmare a interacției cu substanța.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.1-1 Caracterizarea radiației luminoase

Aspectele cantitative prin care se poate caracteriza o radiație luminoasă sunt legate de cacterul să ondulatoriu.

Tratare spațială folosește termenii: lungime de undă și număr de undă.

Lungimea de undă este distanța care separă două maxime succesive ale unui vector câmp și are aceeași valoare fie că este vorba de câmp electric sau magnetic. În sistemul internațional de unități lungimea de undă se exprimă în m.

Numărul de undă se exprimă ca fiind numărul de lungimi de undă din unitatea de lungime și este prin definiție adimensional:

$$\nu' = \frac{1\,m}{1\lambda}$$

Cu toate acestea obișnuința a făcut să se uite faptul că numărătorul este la rândul său exprimat în metri ceea ce a determinat pentru numărul de undă o unitate inversă metrului sau centimetrului (după vechiul C.G.S.). Prin convenție numărul de undă se exprimă în cm^{-1}.

Tratare temporală folosește termenii: perioada și frecvența.

Perioada este timpul care separă două treceri ale câmpului prin aceeași valoare a amplitudinii.

Frecvența este numărul de perioade pe secundă. Unitatea pentru frecvență este Hz sau cicli pe secundă (c.p.s.). 1 Hz = 1 c.p.s.

$$\nu = \frac{1}{T}$$

Corelația între cele două aspecte cantitative spațiale și temporale este realizată prin noțiunea de viteză. În vid valoarea vitezei de propagare a luminii este $c = 299,79,106 m.s^{-1}$. În medii materiale, transparente, viteza radiației luminoase este întotdeauna inferioară vitezei luminii în vid. Raportul între viteza lumii în vid și într-un mediu material, transparent, se numește indice de refracție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia fotonului este direct proporțională cu frecvența

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu'$$

în care h este constanta lui Planck (6,6256.10-34 J.s).

Intensitatea luminoasă

In drumul său radiația luminoasă poate fi absorbită parțial, poate să-şi schimbe direcția prin reflexie, refracție sau difracție sau poate fi total sau parțial polarizată. Energia luminoasă emisă în unitatea de timp este puterea radiației, denumită impropriu intensitate.

I.1-2 Interacții între radiația luminoasă şi materie. Spectre

Pentru explicarea tehnicilor spectrale trebuie avut în primul rând in vedere vectorul câmp electric, care variază sinusoidal.

Prin definiție un câmp acționează asupra unei particule încărcate din punct de vedere electric cu o anumită forță. Se poate astfel imagina interacția între o particulă încărcată electric (ion sau electron) şi radiația luminoasă. În prima jumătate a unei perioade radiația luminoasă impinge particula într-o anumită direcție, iar în cea de-a doua jumătate o trage în direcție opusă primeia. Particula încărcată electric va fi astfel atrasă şi respinsă alternativ. Dacă această particulă se roteşte sau vibrează independent de câmpul care acționează asupra ei este posibil ca frecvența radiației electromagnetice să fie în fază cu mişcarea particulei ceea ce determină o absorbție de energie care se traduce printr-o amplificare a mişcării particulei şi deci o creştere a energiei sistemului. Acest fenomen este cunoscut sub numele de *rezonanță*.

Spectre

O serie de radiații distincte corespunzătoare fiecăreia unei tranziții bine determinate alcătuiesc un spectru.

Cu ajutorul unui sistem disperiv (prismă sau rețea) radiația luminoasă poate fi descompusă într-o serie continuă sau discontinuă de radiații, fiecare fiind caracterizată de o frecvență proprie. O astfel de radiație se numeşte radiație monocromatică şi corespunde unei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tranziții bine definite. În realitate o radiație exact monocromatică este o abstractizare întrucât ea ar fi infinit fină și practic inobservabilă. În spectru nu pot fi observate radiații decât dacă au o lărgime de ordinul $0,1.10^{-3}$ nm, cel puțin.

Spectre continue și spectre discontinue

Conform definiției orice spectru este compus dintr-o serie de radiații distincte corespunzătoare fiecăreia unei tranziții bine determinate. Dacă radiațiile monocromatice sunt infinit numeroase și infinit apropiate spectrul este continuu; este cazul spectrului luminiii solare.

Dacă insă esistă un număr finit de radiații, spectrul este discontinuu.

Spectre de raze - spectre de benzi

Un număr relativ mic de radiații într-un interval de lungimi de undă dat generează un spectru de raze în care acestea apar net separate.

Un spectru de benzi este generat de un număr mare de radiații într-un interval de lungimi de undă dat. Razele sunt mai puțin separate sau chiar deloc regrupându-se în benzi spectrale. Prin mărirea rezoluției spectrale un spectru de benzi este în realitatre un spectru de raze.

Și atunci de ce această distincție între cele două tipuri de spectre?

Pentru că în realitate originea celor două tipuri de spectre este diferită.

Spectrele de raze sunt produse de atomi iar spectrele de benzi de molecule.

Spectre de emisie și spectre de absorbție

Spectrul de emisie este constituit din raze sau benzi strălucitoare pe fond negru, generate de o emisie a luminii ca urmare a unei tranziții în care sunt implicați atomi, radicali sau molecule.

Spectrul de absorbție este constituit din raze sau benzi închise la culoare sau chiar negre pe un fond strălucitor.

Diferite regiuni spectrale

Spectrele electromagnetice pot fi obținute într-un domniu foarte larg de fecvențe. In tabelul 1 sunt indicate limitele clasice ale acestor domenii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 1 Domeniile spectrale

Domeniul spectral	Lungime de undă		Frecvență (Hz)	Număr de undă (cm-1)
	Unitate uzuală	Metru		
Raze X	10-3 – 10 nm	$10^{-12} – 10^{-8}$	$10^{20} – 10^{16}$	
UV îndepărtat	10 – 200 nm	$10^{-8} – 2.10^{-7}$	$10^{16} – 10^{15}$	
UV apropiat	200 – 400 nm	$2.10^{-7} – 4.10^{-7}$	$10^{15} – 7,5.10^{14}$	50000 – 25000
Vizibil	400 – 750 nm	$4.10^{-7} – 7,5.10^{-7}$	$7,5.10^{14} – 4.10^{14}$	25000 – 13000
IR apropiat	0,75 – 2,5 μm	$7,5.10^{-7} – 2,5.10^{-6}$	$4.10^{14} – 1,2.10^{14}$	13000 – 4000
IR mediu	2,5 – 50 μm	$2,5.10^{-6} – 5.10^{-5}$	$1,2.10^{14} – 6.10^{12}$	4000 – 200
IR îndepărtat	50 – 1000 μm	$5.10^{-5} – 10^{-3}$	$6.10^{12} – 10^{11}$	200 – 10
Micro-unde	0,1 – 100 cm	$10^{-3} – 1$	$10^{11} – 10^{8}$	$10 – 10^{2}$
Unde radio	1 – 1000 m	$1 – 10^{3}$	$10^{8} – 10^{5}$	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cum se citeşte acest tabel ?

Domeniile unde frecvențele sunt cele mai mari corespund variaților energetice ce implică electroni.

Dacă un electron periferic dintr-un atom sau o moleculă îşi schimbă nivelul energetic se obține un spectru în domeniul ultraviolet sau vizibil. Dacă insă sunt implicați în tranziții electroni interni se obține un spectru în domeniul radiațiilor X.

Variațiile de energie determinate de vibrațiile legăturilor chimice implică apariția unor spectre în domeniul infraroşu sau cel al microundelor. Variațiile de spin corespund unor energii domeniului undelor radio. Ele determină apariția spectrelor de rezonanță magnetică.

Spectre de fluorescență

În urma interacției între radiația luminoasă şi probă poate avea loc o absorbție de energie care determină trecerea unui atom sau a unei molecule din starea fudamentală în starea excitată. Acest nivel energetic este instabil şi energia acumulată trebuie eliminată. În cazul unui atom dacă acesta absoarbe energie sub forma unei cuante există emisie de energie sub forma unei cuante identice cu cea absorbită. În cazul unei molecule fenomenul este mult mai complex, energia acumulată putând fi eliminată prin mai multe mecanisme şi nu neapărat prin emisie de radiație luminoasă. Dacă revenirea la starea fundamentală se face totuşi prin emisie de radiație luminoasă apare aşa numitul fenomen de fluorescență. Radiația emisă are o frecvență mai mică decât cea absorbită. Acest fenomen explică de ce o serie de compuşi organici iradiați cu o radiație luminoasă din domeniul ultraviolet au fluorescență în domeniul vizibil. Spectrele de fluorescență se obțin prin observarea radiației emise pe o direcție perpendiculară pe radiația excitatoare. Prin analogie observarea radiației luminoase reemisă de atomi în condiții de lucru identice celor descrise mai sus se numeşte fluorescență atomică. Domeniile în care aceasta este realizată sunt ultraviolet, infraroşu şi cel al radiațiilor X.

Spectre de difuzie RAMAN

Un fenomen care are la prima vedere o legătură cu fluorescența este efectul RAMAN. Spectrul Raman, în care razele emise au lungimi de undă diferite în raport cu radiația inițială este rezultatul emisiei de radiație luminoasă a unei probe iradiată cu o radiație monocromatică. Această radiație nu poate fi absorbită într-o cantiate apreciabilă de proba studiată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Transformata Fourier

Folosirea unor transformări matematice în tratarea semnalului analitic a permis obținerea unor informații practic de neimaginat fără aceaste operații. Aparatele construite în ultimul timp și în special spectrometrele infraroșu și celc de rezonanță magnetică nucleară sunt prevăzute cu programe integrate de tratare a semnalui astfel încât spectrul obținut este rezultatul prelucrării matematice a informației primare. Prin această metodă crește apreciabil sensibilitatea metodei.

Transformata Fourier este în fapt o operație matematică în urma căreia o funcție dependentă de timp este transformată într-o funcție dependentă de frecvență.

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu)\exp(-2\pi i\nu t)d\nu \xrightarrow{\text{transformata FOURIER}} F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\exp(-2\pi i\nu t)dt$$

Etapele prin care semnalul este prelucrat cu ajutorul transformatei Fourier pot fi reprezentate ca în figura 2.

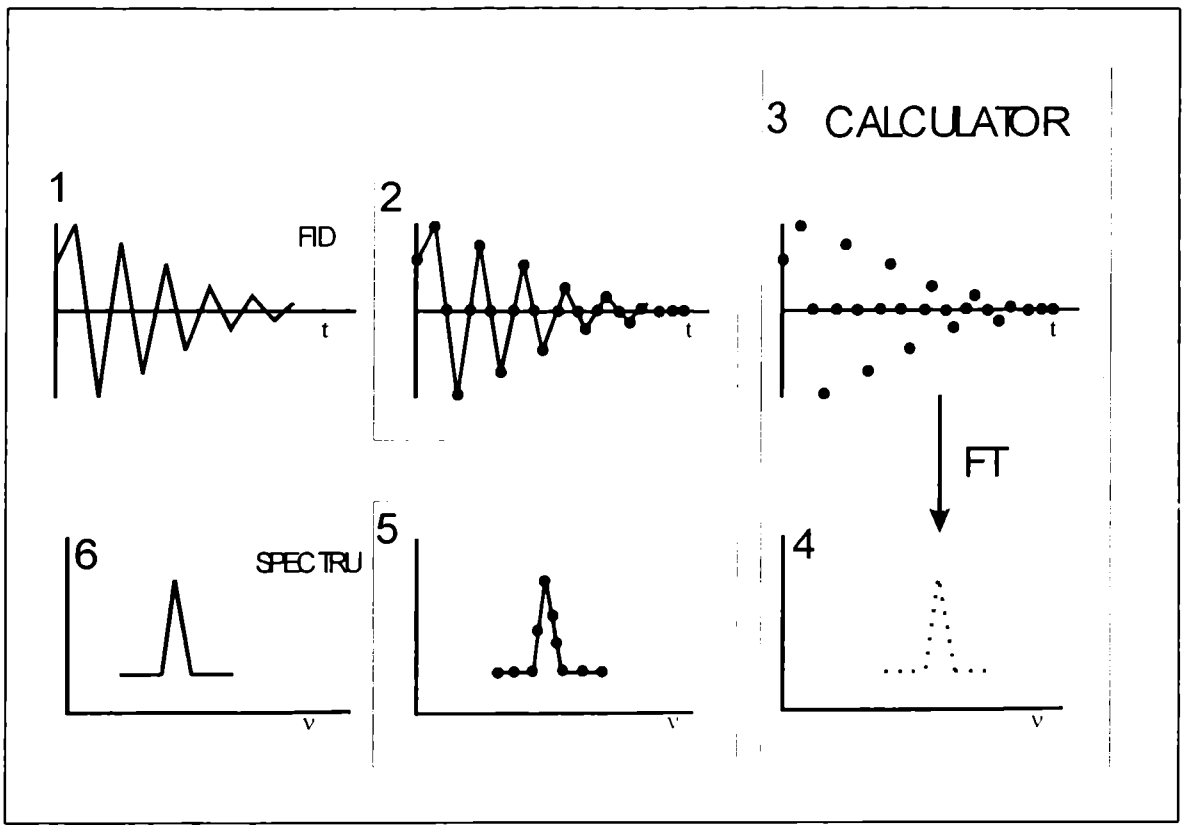


Fig. 2 Reprezentarea schematică a transformatei Fourier

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Semnalul obținut în urma interacției radiației luminoase cu proba se numeşte scăderea liberă a inducției (Free Induction Decay – acronim FID) şi este funcția dependentă de timp obținută în prima etapă (1). Cu ajutorul unui convertizor analog-digital funcția FID este transformată din mod analog (2) în mod digital (3). Cu ajutorul calculatorului funcția FID digitalizată este transformată în funcție difitalizată dependentă de frecvență (4). Această funcție este transformată cu ajutorul unui convertizor digital-analog (5) în funcție dependentă de frecvență (6). Aceasta este spectrul.

I.2 Aspecte cantitative. Legea Lambert – Beer

La trecerea unei radiații luminoase printr-un mediu absorbant are loc diminuarea intensității luminoase deci a numărului de fotoni.

Legea Lambert-Beer arată că diminuarea intensității luminoase a unei radiații monocromatice este proporțională cu numărul de particule (atomi sau molecule) care absorb. Expresia consacrată pentru această lege este:

$$A = \varepsilon c l$$

în care

A : absorbanța, ε absorbtivitatea molară; c: concentrația probei, în $mol.L^{-1}$;

l : lungimea drumului optic.

I.3 Principalele surse de radiații luminoase

Aparatele sunt prevazute cu surse de radiații luminoase care generează un spectru continuu sau o radiație luminoasă monocromatică selecționată dintr-un spectru discontinuu.

Surse continue

Sursele continue sunt incandescente şi produc fotoni de energie cu atât mai mare cu cât temperatura lor este mai mare. Astfel în domeniul infraroşu, care este slab energetic, sursele de radiații ating temperaturi de ordinul 2000 K.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un spectru continuu poate fi obținut în urma unor descărcări electrice în gaze la o presiune relativ ridicată, cum este cazul lămpilor de hidrogen, deuteriu sau xenon.

Surse discontinue

Pentru a obține spectre discontinue este posibil să se realizeze o descărcare electrică într-un gaz conținând atomi liberi, cum ar fi vaporii metalici, sau un gaz rar la presiune redusă.

Atomii liberi pot fi excitați și printr-un fenomen termic (flacără) sau electric (arc sau scânteie).

Sursele Laser

Sursele LASER (*Light Amplification Stimulated Emission Radiation*) sunt surse de radiații monocromatice foarte interesante deoarece generează fotoni de energie mare. Radiația luminoasă emisă este coerentă, ceea ce înseamnă că un fascicol de lumină paralelă are o mică tendință de a diverge în timpul propagării sale. Aceasta determină concentrarea unei energii importante pe o țintă de dimensiuni mici, chiar și la o distanță apreciabilă.

Importanța analitică a surselor cu Laser provine și din faptul că radiația emisă are un puternic carcater moncromatic ceea ce face ca aceste surse să fie folosite ca surse de excitație în spectroscopoia Raman, în fluorescență și în spectrometria de masă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SPECTROMETRIA ÎN DOMENIUL UV-VIS

Tehnicile spectrale cel mai des folosite în recunoaşterea structurii compuşilor organici de importanţă analitică sunt: spectrometria în infraroşu, spectrometria de rezonanţă magnetică nucleară, spectrometria de masă. Tot mai des îşi face loc printre aceste tehnici şi spectrometria în domeniul ultraviolet şi vizibil, care deşi nu este o tehnică prin care să se poată obţine informaţii structurale permite studiul echilibrelor în soluţie şi în special al celor în care sunt implicate forme tautomere. De asemenea spectrometria de rezonanţă electronică de spin şi de raze X sunt tehnici din ce în ce mai folosite pentru stabilirea structurii combinaţiilor complexe atât în soluţie cât şi în stare solidă.

II.1 Generalităţi

Întrucât tehnica în domeniul ultraviolet vizibil (UV-VIS) este cea mai accesibilă în laboratoarele noastre este şi cea mai des folosită pentru a caracteriza compuşi organici nou sintetizaţi care să fie folosiţi ca reactivi în chimia analitică, cu atât mai mult cu cât formarea unei combinaţii complexe între un cation metalic şi un reactiv organic presupune modificarea alurii spectrului UV – VIS pentru acesta din urmă. Caracterizarea se face prin maximul sau maximele benzilor de absorbţie carcteristice compususlui respectiv în solvenţii cel mai des folosiţi şi prin coeficientul molar de absorbanţă calculat pentru aceste benzi. Prin modelare moleculară se poate calcula spectrul teoretic şi se pot face unele aprecieri cu privire la tipul grupărilor funcţionale care au genarat benzile caracterizate prin absorbanţă maximă.

Prin tehnici de derivatizare a spectrului obţinut practic în domeniiile UV VIS se pot obţine de asemenea informaţii structurale minore, dar care corelate cu cele obţinute prin alte tehnici şi în special RMN contribuie la stabilirea structurii compusului studiat.

Această tehnică este însă exploatată la maximum în ceea ce priveşte analiza cantitativă şi are la bază legea Lambert-Beer.

Pe baza acestei legi şi ţinând cont de aditivitatea absorbanţei se pot realiza analize ale unor amestecuri multicomponent destul de complexe fără a fi necesară o aparatură complicată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.1-1 Domeniul spectral UV – VIS şi originea spectrelor

Domeniul spectral carcateristic radiaţiilor luminoase denumite generic UV VIS este cuprins între 180 –800 nm şi este divizat în :

– domeniul ultraviolet (UV): 185 – 400 nm;
– domeniul vizibil (VIS): 400 – 800 nm.

Limitele domeniului în cazul aparatelor depind de natura materialelor optice folosite şi de prezenţa în calea radiaţiei luminoase a oxigenului şi a vaporilor de apă din atmosferă şi care absorb puternic la lungimi de undă mai mici de 190 nm.

Există instrumente care pot atinge şi 150 nm cu eşantioane în stare gazoasă. Este aşa numtul domeniu ultraviolet de vid.

În general un electron sub influenţa unei radiaţii luminoase trece dintr-un orbital în altul. Fenomenul are loc cu absorbţie de radiaţie luminoasă şi deci de energie.

Energiile variază în funcţie de lungimile de undă şi se disting domeniile:

- *ultraviolet îndepărtat* pentru lungimi de undă cuprinse între 100 şi 180 nm. În această regiune oxigenul şi anhidrida carbonică absorb cel mai mult. La fel şi sticla şi curaţul. Acest domeniu nu este accesibil analizelor curente;
- *ultraviolet apropiat* pentru lungimi de undă cuprinse între 200 – 400 nm (mai precis 350 nm dacă se ia în calcul posibilitatea de lucru a aparatului şi nu aspectul fiziologic legat de capacitatea ochiului de a percepe radiaţii cu lungime de undă mai mare de 400 nm). În acest domeniu de lungimi de undă sticla absoarbe, dar aerul şi cuarţul sunt transparente. Se lucrează fără precauţii speciale folosind cuve de cuarţ.
- *domeniu vizibil* cuprins între 400 nm şi 800 nm. La aceste lungimi de undă sticla şi aerul nu absorb. Se lucrează fără precauţii speciale, folosind cuve din sticlă.

În momentul interacţiei dintre o radiaţie luminoasă cu lungimi de undă cuprinse în dmeniul UV VIS şi o moleculă, energia unuia sau mai multor electroni de valenţă ai moleculei creşte. Ştiind că energia mecanică totală a unei molecule corespunde sumei dintre energia de rotaţie, de vibraţie şi electronică modificarea acestui din urmă termen determină modificări ale valorilor energiilor de rotaţie şi de vibraţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

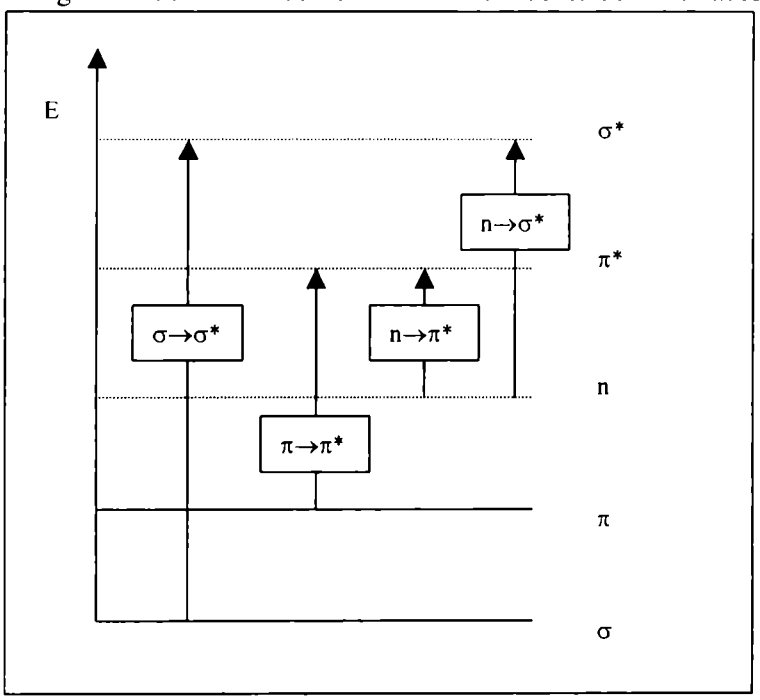
În cazul compuşilor organici folosiţi ca reactivi în chimia analitică tranziţiile electronice cel mai des întâlnite sunt ale electronilor situaţi în orbitali de tip σ sau π ai legăturilor chimice sau în orbitali de tip n ai atomilor de C, H, N, O. De fiecare dată când este posibil se indică natura benzii de absorbţie în raport cu orbitalii moleculari. Pentru reactivii organici folosiţi în chimia analitică pot fi imaginate imaginate multiple tranziţii cele mai importnte fiind reprezentate în figura .

II.1-2 Tranziţii electronice ale compuşilor organici

Principalele tipuri de tranziţii electronice caracteristice compuşilor organici sunt prezentate în figura 3.

*Tranziţii σ→σ**

Tranziţiile σ→σ* apar în domeniul UV îndepărtat deoarece saltul unui electron dintr-un orbital molecular de legătură (σ) şi un orbital molecular de antilegătură σ* necesită multă energie. De aceea hidrocarburile sturate care nu au decât aceste legături simple sigma (σ) sunt transparente în domeniul UV apropiat.



Ciclohexanul şi heptanul sunt folosiţi ca solvenţi în domeniul UV apropiat. Din păcate aceşti solvenţi sunt utili numai pentru compuşi nepolari.

Deorece apa nu poate avea decât tranziţii σ→σ* si n→σ* ea este transparentă în domeniul UV apropiat.

Fig. 3 Tranziţii electronice în compuşii organici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tranziții $n \rightarrow \sigma^*$

Trcerea unui electron dintr-un orbital n al unor atomi de O, N, S, Cl într-un orbital de antilegătură σ^* determină apariția unei tranziții de intensitate medie care se situează în jur de 180 nm pentru alcooli, 190 nm pentru eteri dau derivați halogenați și 220 nm pentru amine .

Tranziții $n \rightarrow \pi^*$

Tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ sunt puțin intense este rezultatul trecerii unui electron dintr-un orbital molecular de nelegătură, n , într-un orbital moleculer de antilegătură π^*. Se regăsește în moleculele care au un heteroatom dublu legat și care au un dublet electronic neparticipant. Cel mai cunoscut exemplu este cel al oxigenului din gruparea carbonil. Maximul de absorbanță corepunzător grupării carbonil este situat între 270 – 295 nm.

Tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$

Compușii cu legătură dublă izolată au benzi de absorbție situate în jurul valorii de 170 nm, dar poziția lor depinde de prezența substituenților heteroatomici.

II.2 Spectrele UV VIS

Variația absorbanței sau a transmitanței în funcție de lungimea de undă este o funcție a cărei reprezentare este un spectru. Transmitanța este o măsură a atenuării radiației luminoase ca urmare a absorbției acesteia de către probă și se bazează pe compararea intensităților radiației transmise și a celei incidente.

Nu se înregistrează niciodată spectrul unei molecule izolate ci al unui număr imens de molecule spectrul obținut fiind un spectru de benzi. Energia absorbită poate fi emisă prin diferite procese cu sau fără emisie de fotoni. O asemenea diagramă simplificată est prezentată în figura 4.

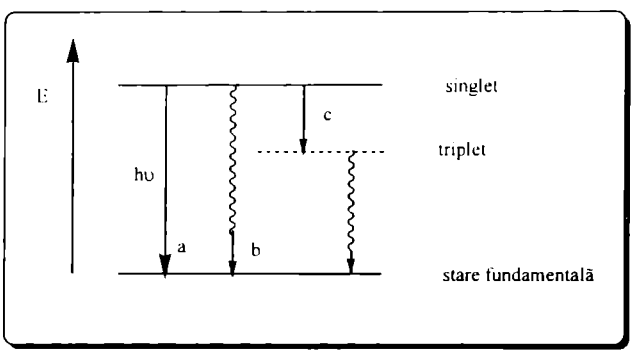


Fig. 4 Diagrama energetică a absorbției și a emisiei unui foton a. proces radiativ, b. proces termic, c. conversie internă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Grupări cromofore şi auxocrome

Absorbția substanțelor în domeniul UV VIS este determinată de tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ şi $n \rightarrow \pi^*$. Grupele funcționale ale compuşilor organici (cetone, amine, nitroderivați etc) care determină apariția benzilor de absorbție în domeniul UV VIS sunt denumite grupări cromofore. În tabelul sunt prezentate principalele caracteristici ale grupărilor cromofore u azot, cel mai des întâlnite în cazul compuşilor organic folosiți ca reactivi în chimia analitică.

Tabelul 2 Caracteristici ale grupărilor cromofore cu azot

Nr. crt.	Denumirea	Formula chimică	λ_{max} (nm)	ε_{max} ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
1.	amino	$-NH_2$	195	3000
2.	oximă	–NOH	190	5000
3.	nitro	$-NO_2$	210	3000
4.	azotit	–ONO	230	1500
5.	azotat	$-ONO_2$	270	12
6.	nitroso	–N=O	300	100

În structura unei molecule cromoforii pot fi izolați sau conjugați între ei. Cromoforii conjugați determină o absorbție importantă a radiațiilor electromagnetice cu lungimi de undă mai mari decât în cazul în care aceşia s-ar afla izolați.

Grupările atomice care nu au duble legături şi care nu dau moleculei proprietatea de a absorbi radiații din domeniul UV VIS pot face ca molecula să absoarbă radiații cu lungimi de undă mai mari. Aceste grupări atomice se numesc auxocromi şi conțin un heteroatom cu un dublet electronic neparticipant: –OH, $-NH_2$, –SH etc.

Efectul solvenților. Solvatocromie

Poziția şi intensitatea benzii de absorbție variază în funcție de natura solentului folosit.

Efect hipsocrom şi efect batocrom

Efectul hipsocrom şi cel batocrom sunt în fapt deplasări ale benzilor de absorbanță maximă în domenii ale lungimilor de undă mai mici (regiunea albastră) sau mai mari

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(regiunea roşie) ca urmare a interacţiei dintre gruparea responsabilă de apariţia spectrului şi solvent.

Dacă polaritatea grupării cărei îi aparţine electronul responsabil de apariţia benzii de absorbţie este mai mare în starea sa fundamentală decât în cea excitată un solvent polar va stabiliza mai mult forma dinaintea absorbţiei fotonului. Va fi astfel necesar un plus de energie pentru a deetrmina tranziţia electronică şi deci deplasarea maximului de absorbanţă spre valori de undă mai mici: efect hipsocrom.

Dacă momentul dipolar al grupării cromofore creşte în timpul tranziţiei starea finală va fi solvatată mai mult. Un solvent polar va stabiliza forma excitată ceea ce favorizează tranziţia şi deplasarea maximului de absorbţie spre lungimi de undă mai mari: efect hipsocrom.

II.3 Regulile Woodward – Fieser

Analiza structurală bazată pe spectre electronice nu poate fi realizată fără o tehnică complementară. Cu toate acestea în anii 1940 şi înainte de apariţia altor tehnici spectrometria UV VIS a fost folosită şi pentru analiză structurală. Astfel Woodward, Fieser şi Scott au elaborat o serie de reguli empirice care se aplică compuşilor carbonilici nesaturaţi, dienelor şi steroizilor. Regulile elaborate de cei trei şi care ulterior au fost cunoscute sub denumirea de Regulile Woodward–Fieser au la bază corelaţii între structura compuşilor organici şi poziţia maximelor benzilor acestora. S-a observat o bună concordanţă între valorile experimentale în cazul compuşilor din figura 5 şi cele calculate calculate pornind de la datele reunite de cei trei în tabele (vezi tabelul 3 şi tabelul 4).

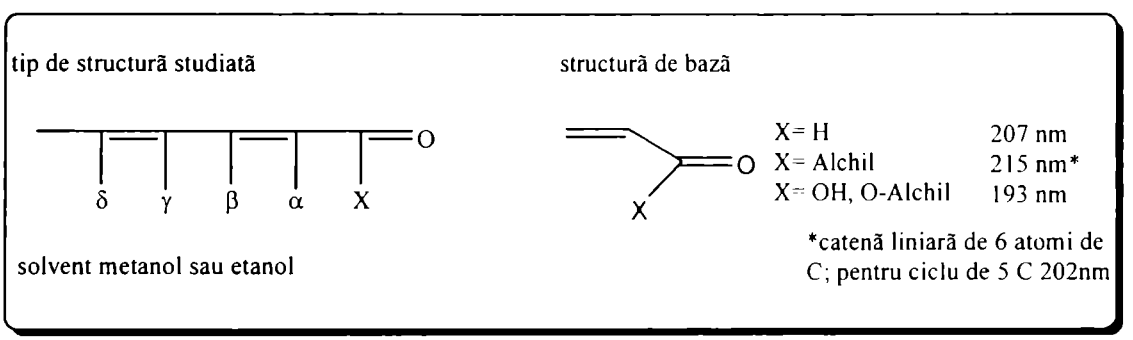

tip de structură studiată
structură de bază
δ γ β α X
O
X
O
X= H 207 nm
X= Alchil 215 nm*
X= OH, O-Alchil 193 nm
*catenă liniară de 6 atomi de C; pentru ciclu de 5 C 202nm
solvent metanol sau etanol

Fig. 5 Structura compuşilor pentru care s-au verificat Regulile Woodward–Fieser

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3 Valori pentru folosite în aplicarea regulilor Woodward–Fieser

Increment structural	Valoare	Increment pentru solvent	Valoare
fiecare legătură dublă conjugată adăugată	30 nm	apă	+ 8
caracter exociclic al unei legături duble	5 nm	cloroform	- 1
caracter homonucler dienic	39 nm	eter	- 7
pentru fiecare substituent adăugat	cf.tab	ciclohexan	-11

Tabelul 4 Valori pentru substituenți folosite în aplicarea regulilor Woodward–Fieser

Substituent	α (nm)	β (nm)	γ (nm)	δ (nm)
Alchil	10	12	18	18
–Cl	15	12		
–Br	25	30		
–OH	35	30		50
–O–Alchil	35	30	17	31
–O–Acil	6	6	6	6
$-N(R)_2$		95		

Exploatarea spectrelor UV VIS ținând seama de regulile Woodward–Fieser nu a fost de mare ajutor chimiştilor şi de aceea această tratare are mai mult importanță din punct de vedere istoric şi didactic decât practic. Necesitatea de a obține informații structurale cu coasturi relativ mici a impus dezvoltarea metodelor de prelucrarea a spectrelor UV VIS şi astfel a apărut spectrometria derivată. Deşi exploatarea spectrelor din domeniul UV – VIS este făcută cu precădere în scop cantitativ o dată cu apariția spectrometriei derivate pe lângă îmbunătățirea preciziei determinărilor cantitative s-au obținut şi rezultate care ar putea fi folosite pentru elucidarea structurii compuşilor organici folosiți ca reactivi analitici precum şi a complecşilor formați de aceştia cu cationi metalici. Aceste informații obținute din spectrele derivate pentru a putea fi folosite cu bune rezultate în satbilirea structurii trebuie să fie corelate cu rezultatele altor tehnici precum şi cu informațiile obținute prin calcule de optimizare a geometriei compuşilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.4 Spectrometria derivată

Pentru obținerea spectrelor derivate pot fi folosite două metode de derivatizare:

- modularea lungimiii de undă, tehnică practic neutilizată în prezent;
- transformarea electronică a semnalului unui spectrometru convențional. Prin această tehnică se introduc doi parametri noi: ordinul derivatei și lungimea de undă la care se calculează derivata.

Tehnica de derivatizare are aplicații în analiza cantitativă în biochimie și farmacie și în analiza structurală organică. Prin derivare un spectru este descompus în componentele sale principale acestea putând corespunde fie unor compuși individuali într-un amestec fizic (analiza cantitativă), fie unor substituenți sau grupări funcționale (analiza structurală).

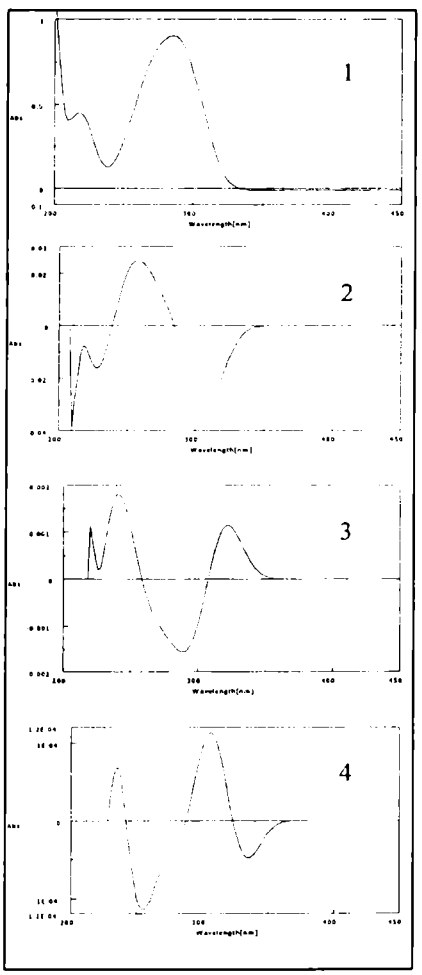


Fig. 6 Spectre UV 1- de ordin 0; 2 – derivata I, 3 - derivata a II-a; 4 - derivata a III-a.

Aspectrul curbelor obținute prin derivarea absorbanței în funcție de lungimea de undă este prezentat în figura 6.

Derivata de ordinul 1 are un maxim și un minim care corespund celor două puncte de inflexiune din maximul spectrului de ordinul 0. Intersecția curbei derivate cu axa absciselor reprezintă lungimea de undă corespunzătoare maximul de absorbție din spectrul de ordin 0.

Derivata de ordinul 2 are un minim important corespunzător maximului spectrului de ordin 0 și două maxime corespunzătoare celor două puncte de inflexiune ale spectrului de ordin 0.

Derivata de ordin 3 este o funcție mult mai complexă intrucât ține seama de maximele și minimele derivatei de ordin imediat inferior; este mai puțin exploatată în practică.

Derivata de ordin 4 are cinci maxime (sau minime) și deși este mult mai complicată decât derivata de ordin 3 este folosită în practică deorece maximul cel mai intens al său este situat la aceeași lungime de undă cu maximul spectrului de ordin 0.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.5 Apartura în domeniul UV VIS

Un spectrometru UV VIS este format din părți distincte precum sursa, siatemul dispersiv şi detectorul. Schema de principiu a unui spectrometru UV –VIS este prezentată în figura 7.

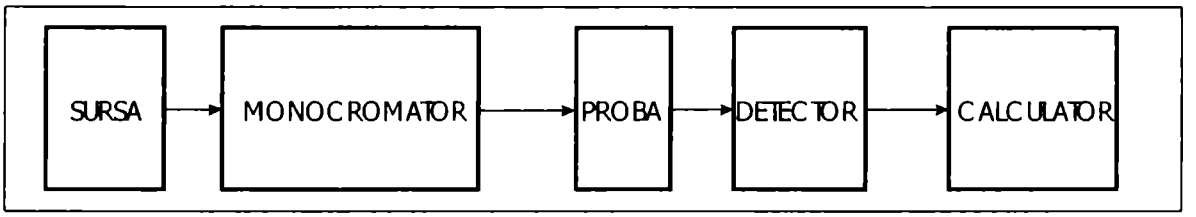


Fig. 7 Schema de principiu a unui spectrometru UV-VIS

Pentru analizele de rutină spectrometrele nu au nevoie de o rezoluție ridicată deoarce spectrele compuşilor organici obținute din soluții ale acestora nu au benzi fine. Pentru determinări cantitative însă se acordă o importanță deosebită măsurătorilor de absorbanță: cu cât citirile de absorbanță sunt mai precise (o plajă de câteva unități) cu atât spectrometrele sunt mai valoroase.

Surse luminoase

Spectrometrele în domeniul UV – VIS sunt prevăzute cu trei tipuri de lămpi:

- lămpi cu incandescență cu filament de tungstern într-un suport de sticlă transparentă pentru domeniul vizibil al spectrului; lămpile tungstern – halogen care conțin o cantitate mică de iod au o durată de viață dublă față de cele care conțin numai tungstern;
- lămpi cu arc de deuteriu închise într-o incintă sub presiune medie, pentru domeniul UV al spectrului (λ<350nm);
- lămpi cu arc din xenon pentru un domeniu de lungimi de undă cuprinse între 200 – 1100 nm, utilizate pentru aparatele de rutină.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sisteme dispersive

Aparate secvențiale

Radiațiile emise de sursă sunt dispersate de o rețea plană sau concavă care face parte din sistemul numit monocromator. Prin acest dispozitiv se selectează din lumina emisă de sursă un domeniu ingust din spectrul de emisie.

Aparate simultane

Aceste aparate au o rețea de difracție situată după compartimentul probelor cu rol de a difracta readiațiile transmise. Funcționează asemenea spectrografelor.

Detectori

Detectorul transformă în semnal electric intensitatea radiației luminoase care ajunge la el. Se foloseşte de obicei un tub fotomultiplicator sau un semiconductor (detector cu trnsfer de sarcină sau fotodiodă cu siliciu).

Pentru aparatele simultane care nu au un monocromator ci numai un sistem dispersiv se foloseşte un număr mare de detectori cvasi punctuali pentru a capta toată intensitatea luminoasă la toate lungimile de undă. Un asemenea detector este de fapt un ansamblu de diode fiecare dintre ele asociate unui condensator. Sistemul se numeşte "Diode Array" – după denumirea în limba engleză sau "Barerette de diodes" după cea din limba franceză.. Cu acest detector se poate ajunge la lungimi de undă de ordinul 1,1 μm.

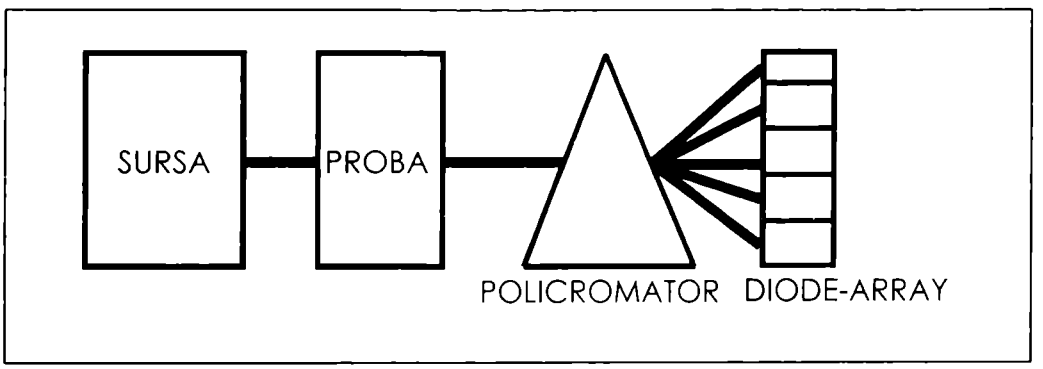


Fig. 8 Schema de principiu a unui spectrometru UV-VIS cu "diode-array" detector

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SPECTROMETRIA IN DOMENIUL INFRAROŞU

Domeniul infraroşu a fost descoperit de Isaac Newton (1642 – 1727) în timp ce incerca să descompună cu ajutorul unei prisme o rază de lumină solară. Mult mai târziu Wiliam Hershel a reluat experienţele lui Isaac Newton şi a arătat că lumina solară are şi a lte componente decât cele din domeniul vizibil. Domeniul situat imediat sub radiaţia roşie a spectrului vizibil a fost denumit infraroşu. Pentru a-l caracteriza W. Hershel a introdus în drumul radiaţiei din domeniul infraroşu un termometru şi a observat că acesta indica o temperatură mai mare decât cea a camerei. În 1800 W. Hershel a realizat următorul experiment: în calea radiaţiei din domeniul infraroşu a introdus o probă cu apă de fântână. Diferenţa de temperatură dintre radiaţia care nu trece prin probă şi cea care trece prin proba de apă a fost definită ca o măsură a absorbţiei în domeniul infraroşu. Din acel moment spectrometria în infraroşu s-a dezvoltat tot mai mult devenind o tehnică fără de care stabilirea structurii compuşilor organici şi a combinaţiilor complexe nu ar fi posibilă.

Spectrele în infraroşu ale moleculelor sunt spectre de vibraţie-rotaţie în care energia de vibraţie este mult mai mare decât energia de rotaţie. Studiul spectrelor in domeniul infraroşu presupune cunoaşterea cantitativă a energiei de vibraţie.

III.1 Studiul cantitativ al energiei de vibraţie

În cazul cel mai simplu al unei molecule biatomice, vibraţia se produce de-a lungul legăturii de valenţă. Pentru ca această vibraţie să determine absorbţia de energie trebuie ca molecula să fie asimetrică.

Studiul cantitativ al energiei de vibraţie este posibil folosind două modele:

- modelul oscilatorul armonic, care nu ţine însă seama de natura legăturii chimice; variaţia energiei în funcţie de distanţa dintre atomi este o parabolă.
- modelul oscilatorului anarmonic care ia în considerare faptul că atomii se deplasează mult în raport cu poziţia lor de echilibru; intreacţia dintre atomi se diminuează cu distanţa şi poate fi chiar zero la o anumită distanţă. Există astfel doi atomi izolaţi a căror energie este practic constantă. Dacă însă doi atomi izolaţi sunt apropiaţi la o distanţă sificient de mică se constată că există o interacţie la nivelul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nucleelor şi a învelişurilor electronice care tinde să îndepărteze cei doi atomi. Energia necesară pentru a compensa acestă repulsie este considerabilă. Consecința celor două constatări este că variația enrgiei în funcție de distanța dintre atomi nu mai este o parabolă ci o curbă descrisă de ecuația lui Morse.

In figura 9 sunt prezentate schematic cele două modele.

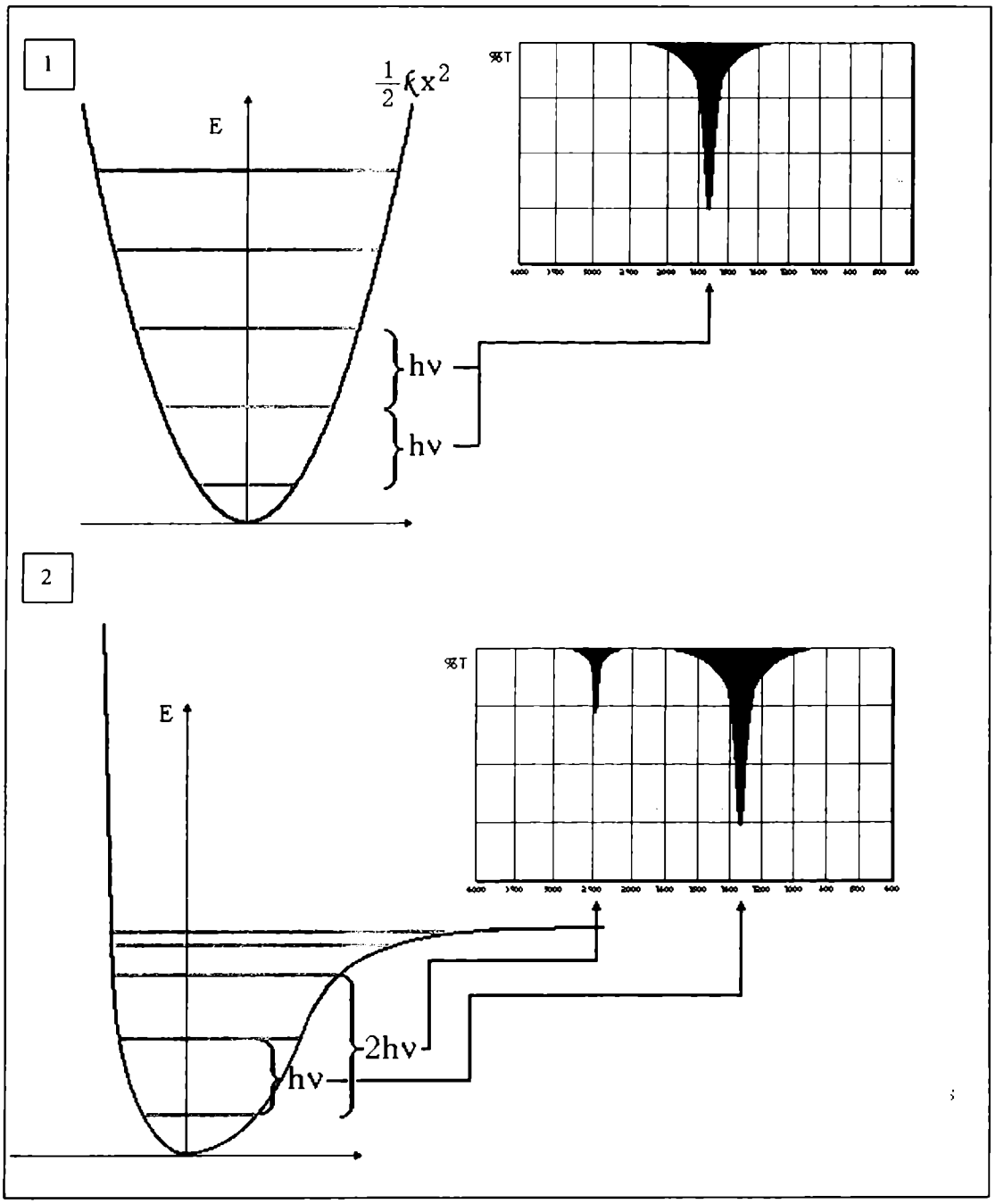


Fig. 9 Modele folosite în studiul cantitativ al energiei de vibrație: 1- modelul oscilatorul armonic; 2 - modelul oscilatorul anarmonic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După cum se poate observa din figura 9 numai modelul oscilatorului anarmonic, care presupune un model cuantic al sistemului format din cei doi atomi poate explica apariția unor benzi diferite ca poziție și intensitate în spectrul infraroșu. Un spectru infraroșu nu este un spectru de linii ci unul de benzi, ca urmare a suprapunerii liniilor foarte apropiate.

Studiul cantitativ al spectrelor de vibrație rotație

Deși mult mai mică ca valoare, energia de rotație se comportă similar energiei de vibrație, variind continuu. Spectrul real este un spectru de vibrație-rotație în care fiecare bandă corespunde unei aceleiași tranziții de vibrație, dar unor tranziții de rotație diferite. Pentru a studia acete tranziții modelul atomic este cel al unui oscilator care se rotește. Expresia energiei totale este suma energiilor de vibrație și de rotație.

Deoarece valoarea energiei de rotație este mult mai mică în raport cu cea a energiei de vibrație se poate spune că există mai multe nivele de rotație într-un interval care separă două nivele de vibrație.

III.2 Domeniul spectral. Obținerea spectrelor

Regiunea spectrală corespunzătoare domeniul IR este cuprinsă între 4000 – 600 cm^{-1}. Progresele în domeniul tehnicii permit exploatarea unor zone care ajung până la 10000 cm^{-1} respectiv 100 cm^{-1}.

Principala problemă pentru obținrea spectrelor în domeniul IR este determinată de transparența materialelor în acest domeniu.

Deorece radiația IR este slab energetică este practic absorbită de produsele obișnuite: sticla este total opacă, cuarțul este transparent până la 2900 cm^{-1}. Halogenurile sunt compușii folosiți cu precădere, cu observația că halogenurile metalelor alcaline sunt solubile în apă ceea ce determină o fragilitate sporită a cuvelor. Din ce în ce mai des se folosesc alte materiale, cum ar fi: sulfura de zinc policristalină (Irtran), florura de bariu, clorura sau bromura de argint, selenură de zinc și bromoiodură de taliu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.2-1 Interpretarea spectrelor IR

Uşor de pus în practică, spectrometria în domeniul infraroşu este o tehnică foarte mult utilizată pentru obținerea informațiilor structurale. Spre deosebire de metoda UV – VIS, spectrometria IR este prin excelență o tehnică folosită pentru obținerea unor informații structurale. Este suficient să de determine cu precizie poziția benzilor din spectrul IR al compusului studiat şi prin comparație cu poziția benzilor din spectrul unui compus de referință trasat în aceleaşi condiții să se poată identifica noul compus. Precizia cu care se determină numărul de undă caracteristic unei anumite benzi este de 5 – 10 cm^{-1}, în funcție de regiunea spectrului. Spectrele IR apar în urma unor vibrații de valență, de deformare, armonice şi de combinare.

Vibrații de valență

Influența maselor celor doi atomi implicați în legătura chimică se exercită asupra poziției benzii în spectrul IR. Astfel benzile corespunzătoare legăturilor chimice care conțin, de exemplu hidrogenul, se găsesc toate în zona numerelor de undă mari, între 4000 – 2500 cm^{-1} (fig. 10).

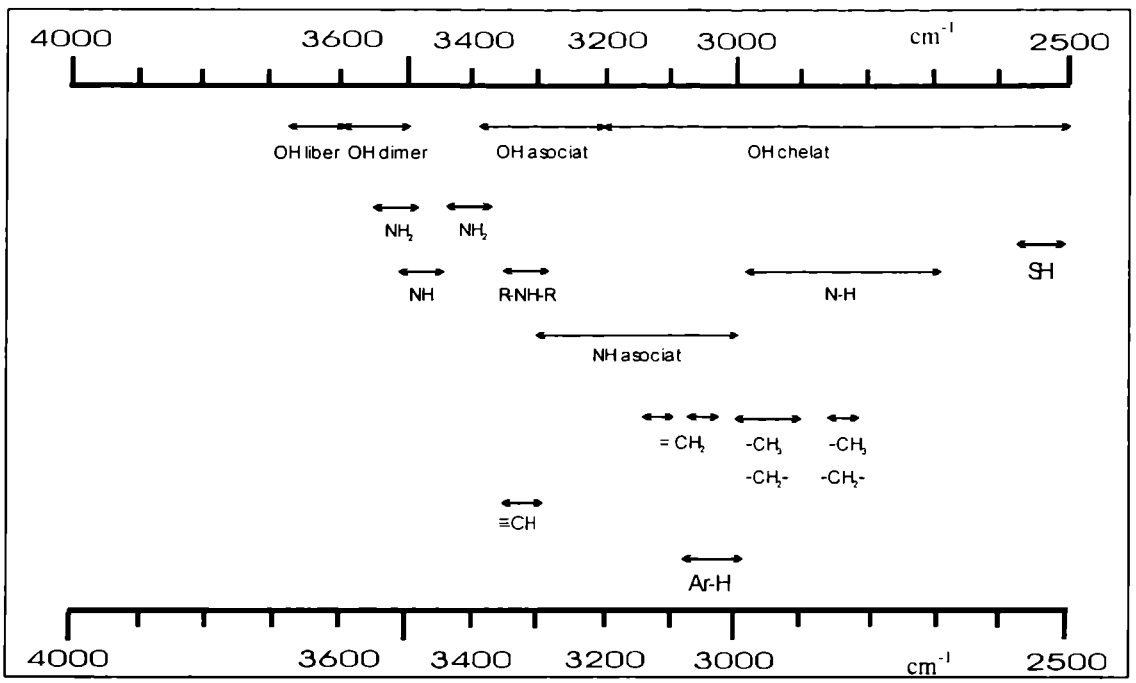


Fig. 10 Domenii spectral pentru legături chimice care conți atomul de hidrogen

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă în legătura chimică sunt implicați alți atomi decât hidrogenul poziția benzii va fi deplasată spre valori mai mici ale numerelor de undă. În general cu cât masa unui atom implicat într-o legătură chimică este mai mare cu atât banda corespunzătoare vibrației de valență se deplasează spre valori mai mici ale numerelor de undă (tabel)

Tabelul 5 Poziția benzii caracteristice legăturii C-heteroatom

Legătura chimică	Numărul de undă (cm^{-1})
C–H	3300 – 2800
C–F	1400 – 1000
C–O	1300 – 1050
C–N	1360 – 1050
C–Cl	800 – 600
C–S	800 – 600
C–P	750 – 650
C–Br	650 – 550
C–I	600 – 500

Influența constantei de rapel

Acestă constantă este legată de numărul de legături dintre doi atomi şi de lungimea acestora: o legătură etilenică are o bandă situată la o valoare a numărului de undă mult mai mare decât cea a unei legături acetilenice. Mai mult, derivații acetilenici şi nitrilii pe de-o parte şi derivații etilenici, carbonilici şi iminele pe de altă parte au benzi situate în aceeaşi zonă a numerelor de undă.

Lungimea legăturii se traduce prin valoarea forței de atracție dintre doi atomi, care este cu atât mai mare cu cât distanța dintre atomi este mai mică. Cu cât un atom este mai mare cu atât constanta de rapel este mai mică. Acest fapt explică de ce legătura –SH vibrează la un număr de undă mult mai mic decât legătura –OH.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Influența naturii vibrației de valență

Vibrația de valență devine simetrică și antisimetrică pentru cazul grupărilor cu trei atomi: CH_2, NO_2, CO_2, SO_2 etc. În aceste condiții se observă întotdeauna două benzi cea asimetrică fiind situată la valori mari ale numerelor de undă.

Influența vecinătății

Dacă molecula studiată poate forma legături fizice cu ea însăși sau cu moleculele altui compus din mediu (de obicei cu solventul) acest fapt determină o deplasare a benzii de absorbție spre valori mai mici de numere de undă:

- gruparea –OH are o bandă caracteristică în intervalul 3590 – 3650 cm^{-1}. Dacă această grupare funcțională formează o legătură de hidrogen se observă o deplasare a benzii de vibrație caracteristică legăturii –OH spre numere de undă de 3000 cm^{-1} sau chiar mai mici. Aceste benzi sunt foarte largi, apar la frecvențe joase și corespund stării de echilibru ale asociațiilor moleculare formate. În cazul unor compuți chelați frecvența grupării –OH poate să apară la numere de undă de 2500 cm^{-1}.

Un efect de conjugare la nivelul meleculei determină de asemenea deplasarea benzii de vibrație spre lungimi de undă mai mici.

Vibrații de deformare

Energia necesară pentru a obține o vibrație de deformare este mult mai mică decât cea necesară unei vibrații de valență. Aceste vibrații sunt numeroase și mult mai sensibile la influențele vecinătății decât vibrațiile de valență. Cele mai mici diferențe structurale sunt materializate în spectrele IR la nivelul numerelor de undă mici, în zona vibrațiilor de deformare. Deoarece această zonă caracterizează și individualizează fiecare spectru IR de ea a fost denumită **regiunea amprentelor digitale**.

Vibrații armonice și benzi de combinare

Benzile de combinre corespund sumei frecvențelor a două vibrații de deformare și sunt vecine armonicelor despre care am discutat deja (v. cap.).

De exemplu pentru compușii aromatici combinarea a două vibrații de deformare în afara planului determină apariția unor benzi situate în domeniul 2000 – 1600 cm^{-1}.

Importanța analitică a acestor benzi a crescut în ultimul timp o dată cu exploatarea din ce în ce mai mult a domeniului infraroșu apropiat, situat între domeniul vizibil și IR clasic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru interpreterea spectrelor IR se lucrează fie cu compuşi de referinţă (situaţie în care spectrul compusului analizat este comparat cu cel al compusului de referinţă) fie cu tabele existente în literatura de specialitate în care sunt prezentate principalele grupări funcţionale şi grupuri de atomi şi poziţia benzilor corespunzătoare în spectrul IR.

III.2-2 Etape în interpretarea unui specru IR

Pentru interpretarea unui spectru IR se parcurg următoarele etape:

- Se citesc valorile numerelor de undă corespunzătoare benzilor de absorbţie.
- Se caută în tabele gruparea sau grupările funcţionale care au benzi la acelaşi număr de undă
- Se atribuie fiecărei benzi acea grupare funcţională pentru care există informaţii fie din istoria probei fie informaţii spectrale suplimentare obţinute din spectrele de rezonanţă magnetică nucleară, spctre de masă, UV – VIS, Raman.

Dacă nu se conoaşte nimic despre proba al cărui spectru IR trebuie interpretat se procedează astfel:

- se identifică benzile caracteristice grupării >CH– (2800 – 3000 cm^{-1}), întrucât majoritatea compuşilor organici au astfel de grupări.;
- se identifică, dacă este cazul, benzile caracteristice grupărilor CH_3 şi CH_2;
- se analizează intervalul spectral în zona 3100 – 3000 cm^{-1} pentru a putea pune în evidenţă existenţa grupărilor CH_2 şi CH în cicluri aromatice şi în cele de tip propanol;
- benzile care apar domeniul spectral 3700 – 3100 cm^{-1} pot fi ale grupărilor C-H (din acetilenă, 3300 cm^{-1}), -OH, grupări amino primare şi secundare; poziţia şi forma benzilor din acest domeniu spectral poate da informaţii despre existenţa sau nu a unor asociate moleculare formate prin legături de hidrogen;
- benzi de intensitate mică la 3600 cm^{-1} indică fie prezenţa apei in probă fie vaporilor de apă din încăpere;
- benzi în domeniul spectral 2800 – 2500 cm^{-1} pot fi caracteristice grupărilor metoxi, metil, dimetil amino, aldehidă şi mercaptan precum şi grupării –OH din legătura de hidrogen;
- grupările C≡C şi C≡N au benzi în domenil spectral 2500 – 2000 cm^{-1};
- nucleul aromatic se identifică prin benzile din intervalul 2000-1650 cm-1 şi 1600 – 1456 cm^{-1}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III. 3 Aparatură

Schema de principiu al unui spectrometru IR clasic este prezentată în figura 11 .

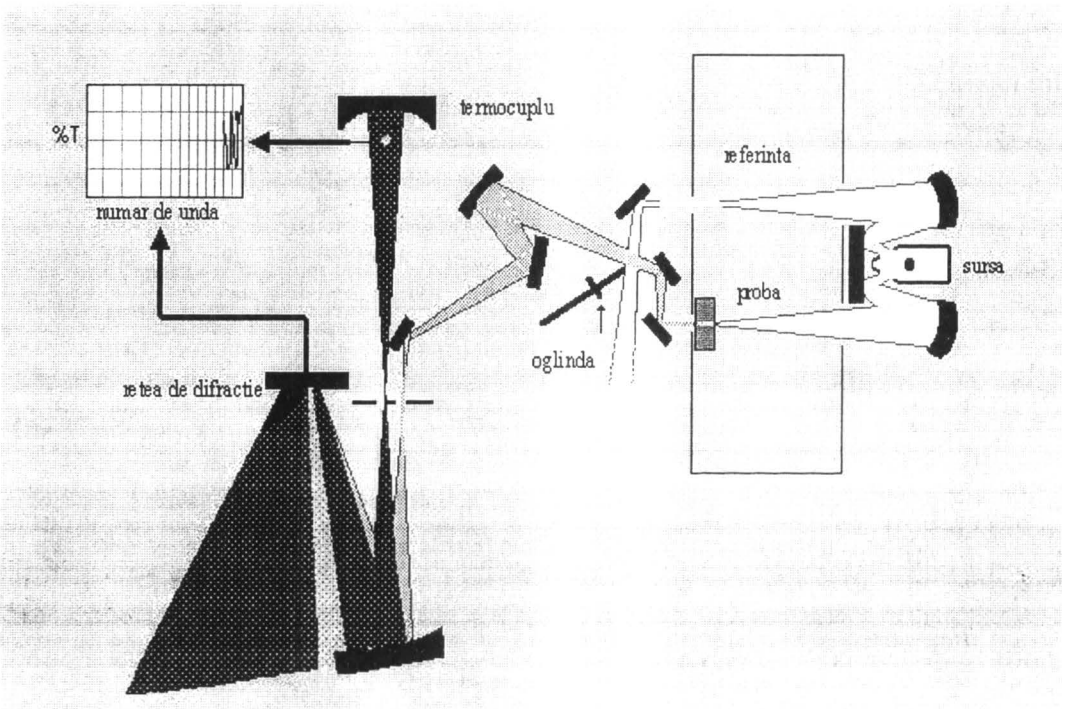


Fig. 11 Schema de principiu al unui spectrometru IR clasic

Sura este formată dintr-un filament adus la incandescență. Acest filament este fie oxid de ceriu (Nernst) fie carbură de siliciu (Globar). În domeniul IR apropiat se foloseşte în general o lampă halogen – tungstern.

Sistemul dispersiv este fie o prismă, în general confecționată din sare gemă, fie o rețea de difracție, fie o oglindă Littrow//. Detectorul nu este un fotomultiplicator clasic deoarece energia nu este suficientă. Detectorii se numesc bolometre (sisteme în care variază rezistența electrică în funcție de temperatură) şi detectează efectul caloric determinat de absorbția radiației IR.

Recent au apărut şi se comercializează ca aparate pentru analizele de rutină spectrometre IR cu transformată Fourier (IR – FT). O dată cu creşterea energiei care ajunge pe proba de analizat se diminuează cantitatea acesteia. În figura 12 este prezentată schema de principiu a unui spectrometru IR-FT.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

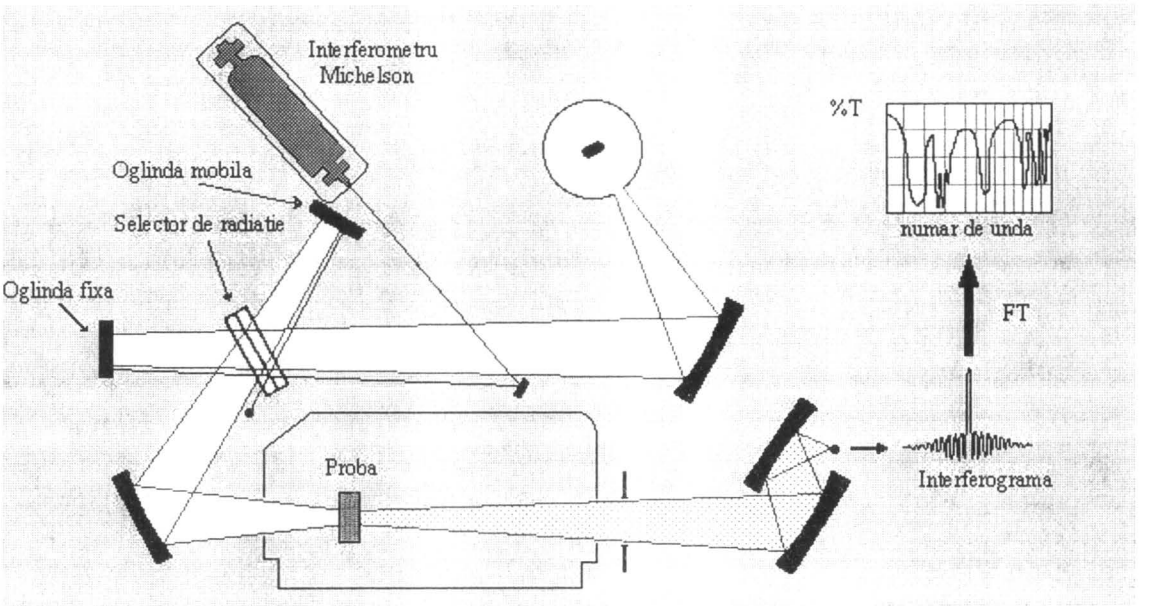


Fig. 12 Schema de principiu al unui spectrometru IR-FT

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.4 Aplicații

Exemplul 1 Spectrul IR al toluenului

Molecula de toluen a fost aleasă întrucât exemplifică cel mai bine poziția benzilor caracteristice nucleului benzenic monosustituit. În figura 13 este prezentat spectrul IR al toluenului în care s-au evidențiat benzile caracteristice nucleului aromatic monosubstituit. Proba a fost preparată prin dispersie în KBr. Se observă că benzile din spectrul IR sunt fine, ceea ce este caracteristic compușilor cu legături chimice duble sau triple. În chenar sunt valorile prin care se identifică aceste benzi:

- banda de la 3100 – 3000 cm^{-1} este caracteristică grupării C-H din nucleul aromatic;
- regiunea 2000 – 1700 cm^{-1} este caracteristică nucleelor aromatice monosubstituiteş
- benzile situate la 1600, 1500 şi 1450 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor de deformare în plan ale nucleului aromatic; benzile de la 730 şi 690 cm^{-1} corespund vibrațiilor de deformare în afara planului caracteristice nucleului aromatic;
- benzile din spectrul IR cuprinse în regiunea 1250 – 1050 cm^{-1} precum şi banda situată la aprox. 480 cm^{-1} formează regiunea numită a "amprentelor digitale", caracteristică toluenului

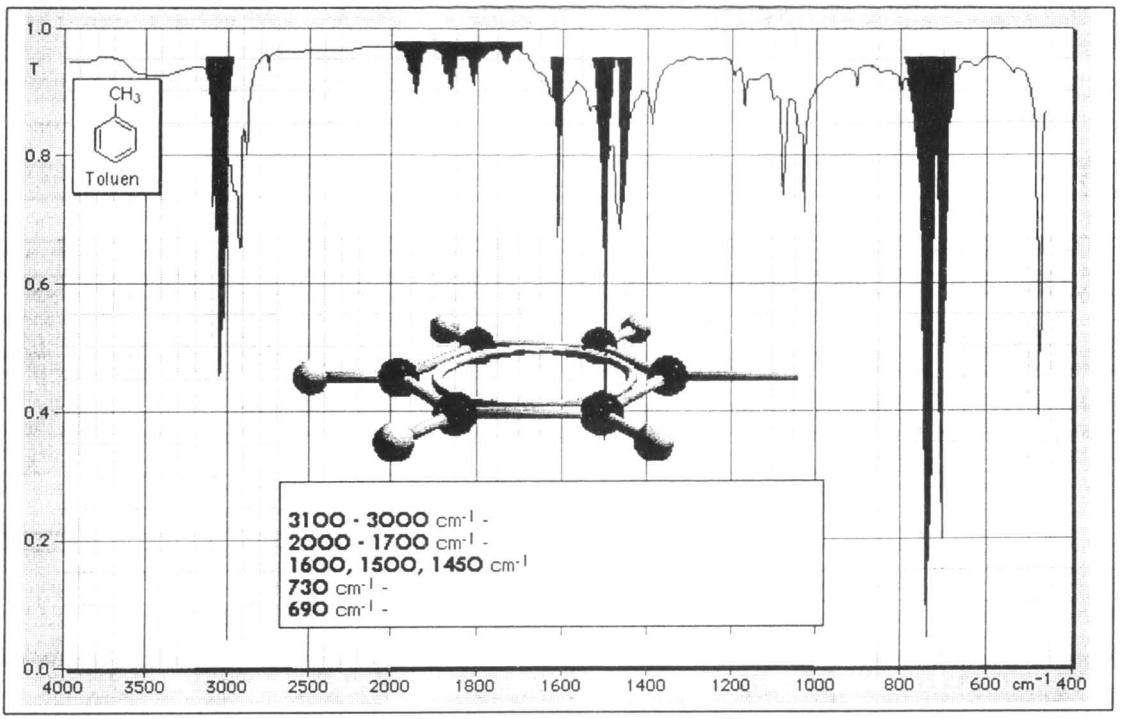


Fig. 13 Spectrul IR al moleculei de toluen

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În toate moleculele care conțin un nucleu aromatic monosubstituit în spectrul IR se vor putea identifica toate aceste benzi, poziția lor fiind în jurul valorilor de numere de undă mai sus menționate ± 50 cm^{-1} .

În figura 14 este przentat acelaşi spectrul al moleculei de toluen în care s-au evidențiat benzile caracteristice grupării $-CH_3$ existentă ca unic substituent pe nucleul aromatic.

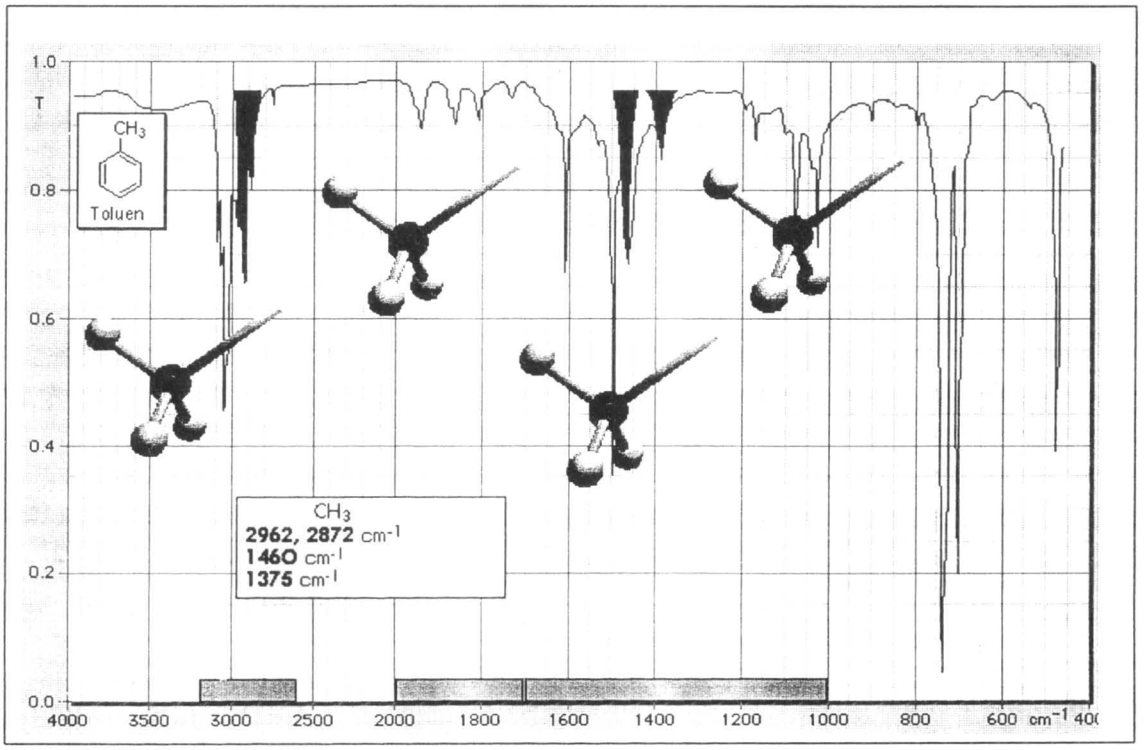


Fig. 14 Spectrul IR al moleculei de toluen în care s-au pus în evidență benzile caracteristice grupării $-CH_3$.

Pentru a urmări care sunt benzile caracteristice grupărilor funcționale cel mai des întâlnite în moleculele compuşilor organici folosiți ca reactivi în chimia analitică, în exemplele următoare s-au ales molecule simple. Vor fi discutați în continuare compuşi alifatici care conțin grupări funcționale: alcool, carbonil, acid acrbixilic, amină, nitril. În spectrele IR prezentate s-au evidențiat numai pozițiile benzilor caracteristice grupărilor funcționale. Aceste grupări participă la formarea de combinații complexe situație în care benzile caracteristice pot să-şi modifice poziția sau chiar să nu mai apară în spectrul IR al combinațiilor complexe respective.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 2 Spectrul IR al hexanolului

În figura 15 este prezentat spectrul IR al hexanolului în acre s-au evidențiat benzile caracteristice grupării –OH. Se observă că benzile din spectru sunt relativ largi, ceea ce corespunde unui compus organic ce conține în moleculă atomi de carbon hibridizați sp^3.

În chenar sunt valorile prin care se identifică aceste benzi:

- banda de la 3334 cm^{-1} este cea care nu lipseşte din spectrul compuşilor hidroxilici. Este o bandă largă, intensă determinată de vibrația de deformare a grupării –OH;
- benzile din spectrul IR cuprinse în regiunile 1300 – 1100 cm^{-1} şi 550 – 500 cm^{-1} formează regiunea numită a "amprentelor digitale", caracteristică hexanolului.

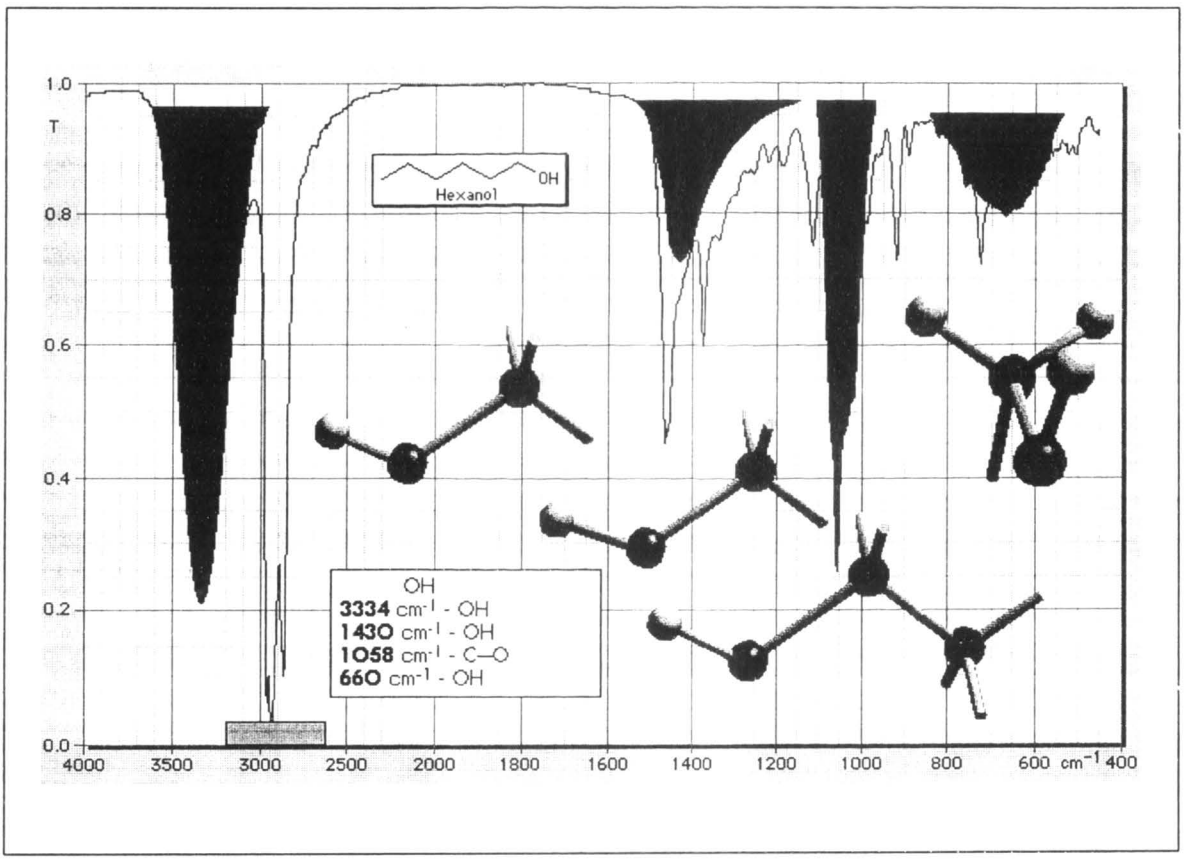


Fig. 15 Spectrul IR al hexanolului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 3 Spectrul IR al heptanalului

În figura 16 este prezentat spectrul IR al heptanalului în care s-au evidențiat benzile caracteristice grupării –CHO. Se observă că benzile din spectru sunt atât largi cât și înguste, ceea ce corespunde unui compus organic ce conține în moleculă atât atomi de carbon hibridizați sp^3 cât și sp^2.

În chenar sunt valorile prin care se identifică aceste benzi:

- banzile de la 2820 și 2717 cm^{-1} sunt caracteristice grupării aldehidă;
- benzile din spectrul IR situate la 3420 cm^{-1} (puțin intansă) și la 1727 cm^{-1} (foarte intensă) sunt caracteristice ***compușilor carbonilici***;
- benzile din spectrul IR cuprinse în regiunea 1350 – 810 cm^{-1} formează regiunea numită a "amprentelor digitale", caracteristică heptanalului.

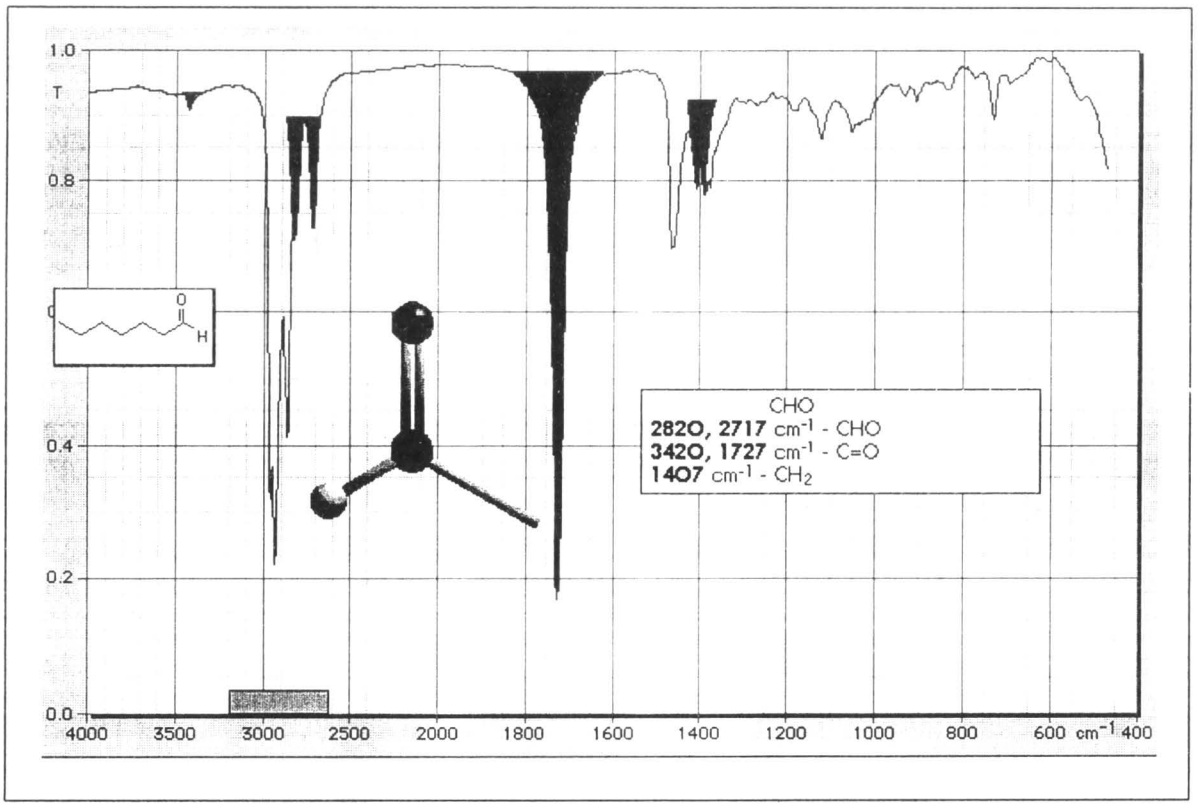


Fig. 16 Spectrul IR al heptanalului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 4 Spectrul IR al 3 heptanonei

În figura 17 este prezentat spectrul IR al 3 heptanonei în care s-au evidențiat benzile caracteristice grupării >C=O. Se observă că benzile din spectru sunt atât largi cât și înguste, ceea ce corespunde unui compus organic ce conține în moleculă atât atomi de carbon hibridizați sp^3 cât și sp^2.

În chenar sunt valorile prin care se identifică aceste benzi:

- benzile din spectrul IR situate la 3400 cm^{-1} (puțin intansă) și la 1715 cm^{-1} (foarte intansă) sunt caracteristice ***compușilor carbonilici***;
- banda situată la 1408 cm^{-1} este caracteristică grupării carbonilice care are ca substituenți grupari de tip $-CH_2-$.
- benzile din spectrul IR cuprinse în regiunile 1350–950 cm^{-1} și 850–720 cm^{-1} formează regiunea numită a "amprentelor digitale", caracteristică 3-heptanonei.

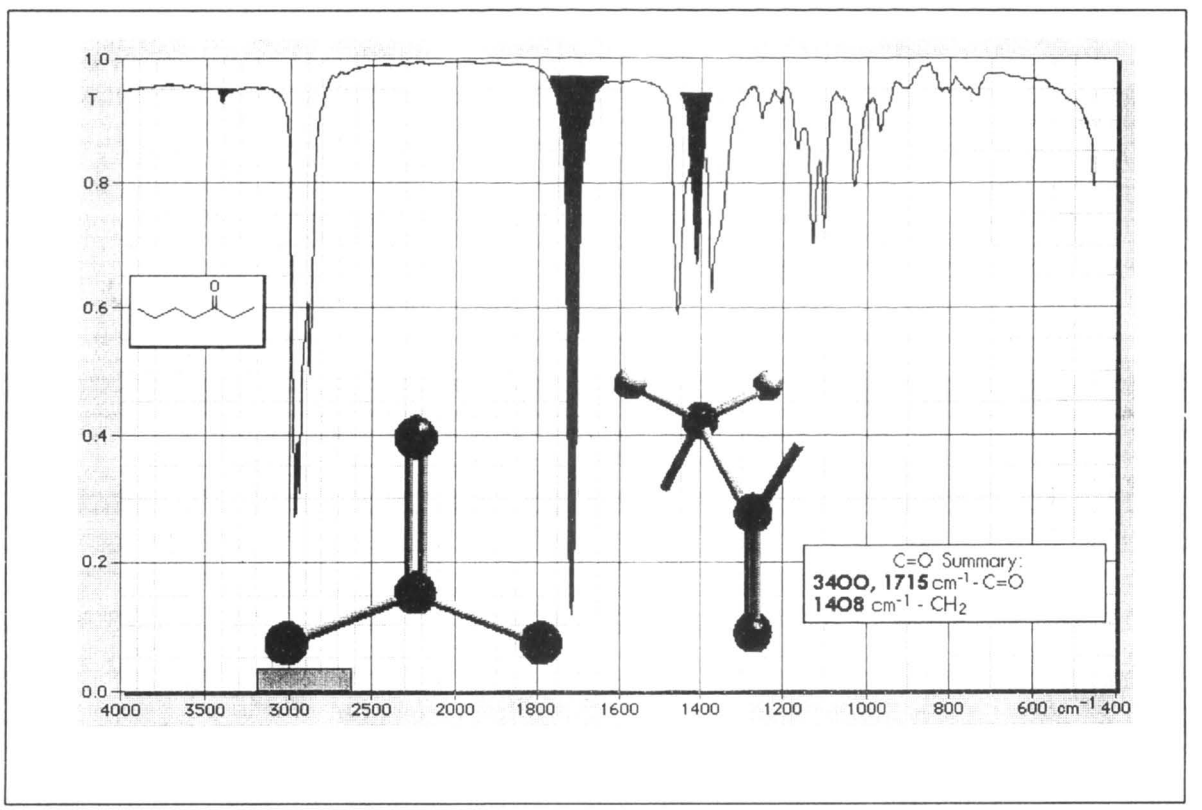


Fig. 17 Spectrul IR al 3 heptanonei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 5 Spectrul IR al acidului heptanoic

În figura 18 este prezentat spectrul IR al acidului heptanoic în care s-au evidențiat benzile caracteristice grupării –COOH. Se observă că benzile din spectru sunt atât largi cât și înguste, ceea ce corespunde unui compus organic ce conține în moleculă atât atomi de carbon hibridizați sp^3 cât și sp^2.

În chenar sunt valorile prin care se identifică aceste benzi:

- banda largă de la 3156 cm^{-1}, regiunea situată între 2800 – 2300 cm^{-1} și benzile de la 1420, 1285 și 938 cm^{-1} sunt caracteristice grupării carboxilice;
- banda de la 1727 cm^{-1} (foarte intansă) este determinată de gruparea >C=O din -COOH;
- benzile din spectrul IR cuprinse în regiunile 1250 – 1000, 850 – 750 și 700 - 450 cm^{-1} formează regiunea numită a "amprentelor digitale", caracteristică acidului heptanoic.

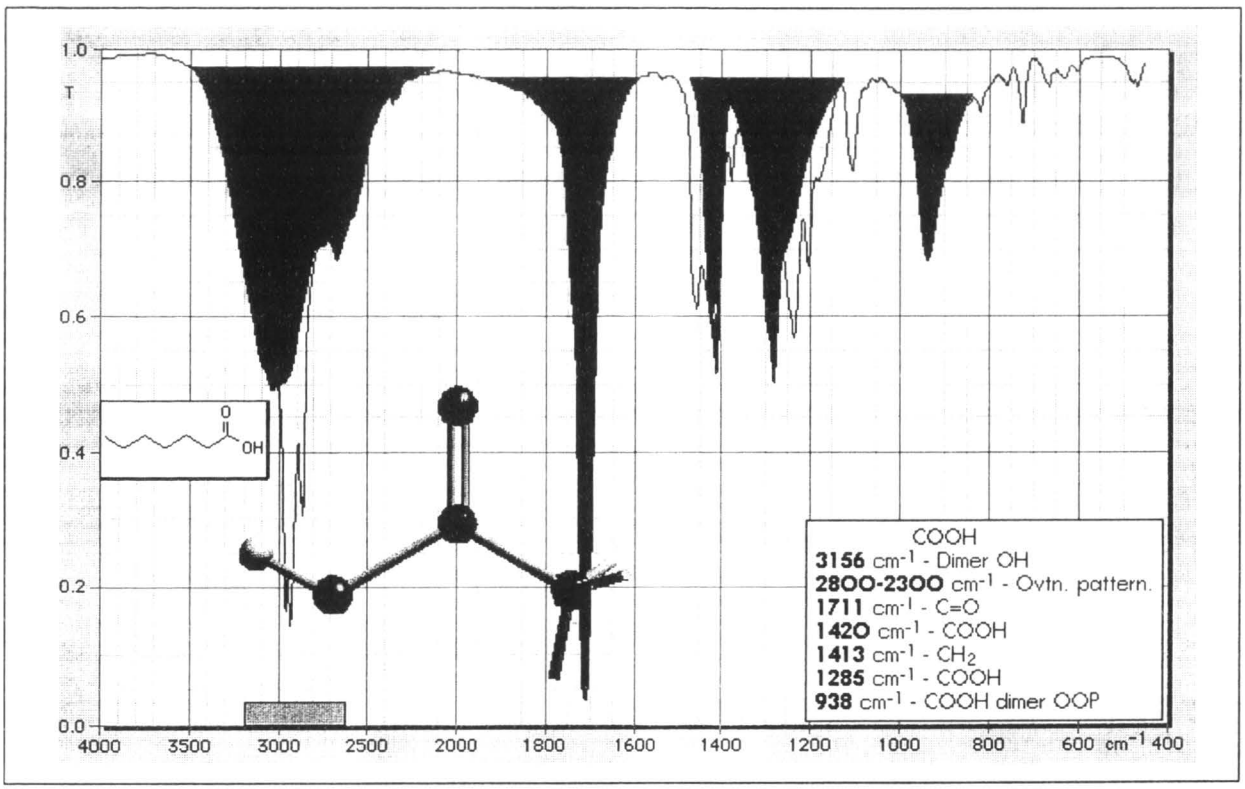


Fig. 18 Spectrul IR al acidului heptanoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 6 Spectrul IR al hexilaminei

În figura 19 este prezentat spectrul IR al hexilaminei în care s-au evidențiat benzile caracteristice grupării $-NH_2$. Se observă că benzile din spectru caracteristice grupării amino sunt largi.

În chenar sunt valorile prin care se identifică aceste benzi:

- benzile largi de la 3309 cm^{-1}, 1613 cm^{-1} și 797 cm^{-1} sunt caracteristice grupării $-NH_2$;
- benzile din spectrul IR cuprinse în regiunea 1350 - 850 cm^{-1} formează regiunea numită a "amprentelor digitale", caracteristică heptilaminei.

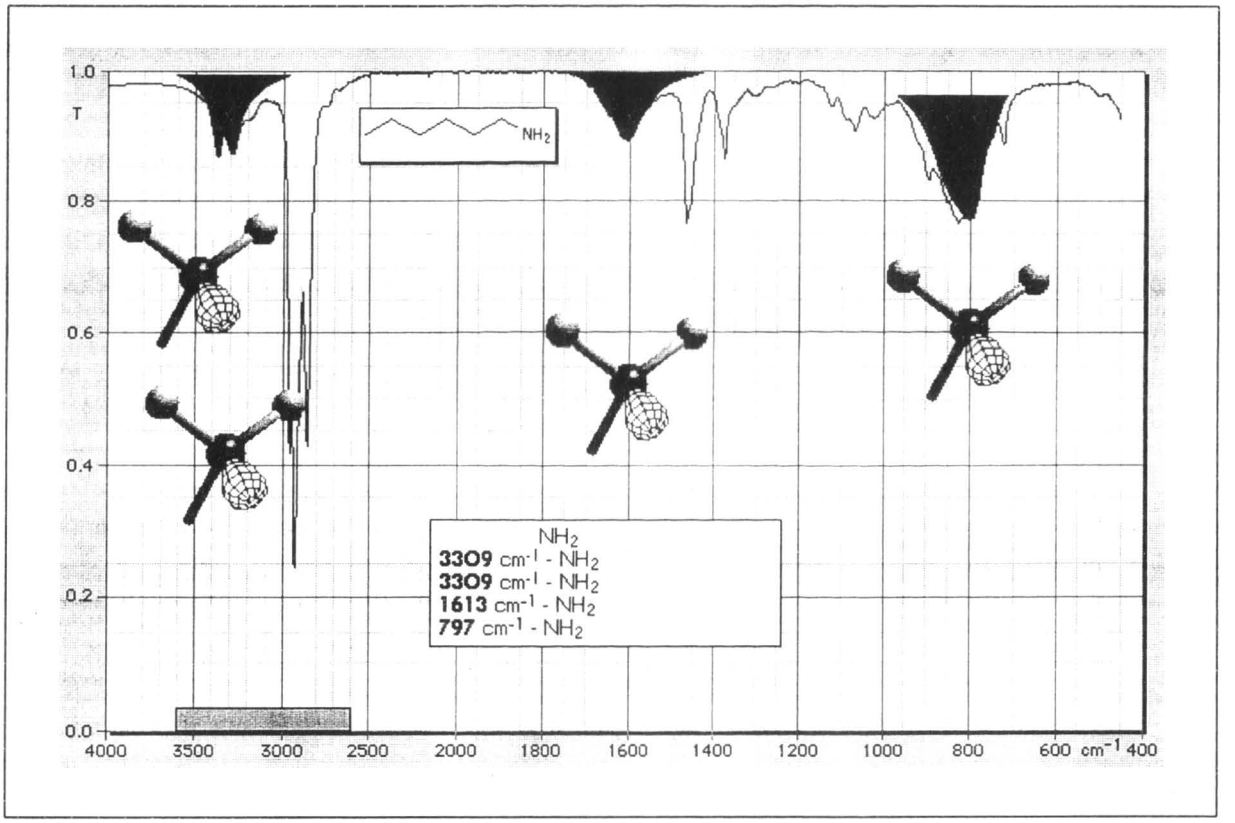


Fig. 19 Spectrul IR al heptilaminei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 7 Spectrul IR al nitrilului acidului heptanoic

În figura 20 este prezentat spectrul IR al nitrilului acidului heptanoic în care s-au evidențiat benzile caracteristice grupării –C≡N. Se observă că benzile din spectru sunt înguste, ceea ce corespunde unui compus organic ce conține în moleculă atomi de carbon hibridizați sp^3. Benzile caracteristice atomilor de carbon hibridizați sp sunt în general înguste.

În chenar sunt valorile prin care se identifică benzile caracteristice grupării –C≡N:

- banda îngustă la 2247 cm^{-1} și la 1426;
- benzile din spectrul IR cuprinse în regiunea 1350 - 825 cm^{-1} formează regiunea numită a "amprentelor digitale", caracteristică nitrilului acidului heptanoic.

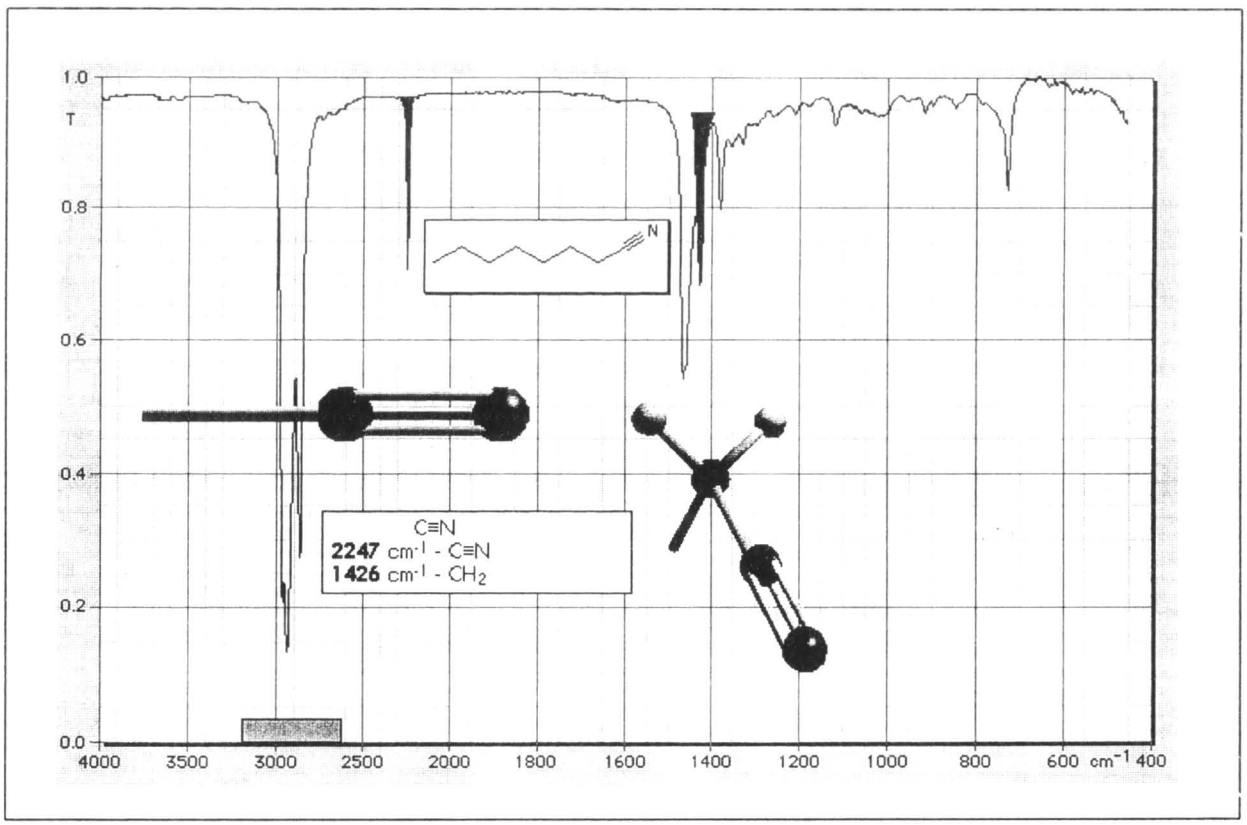
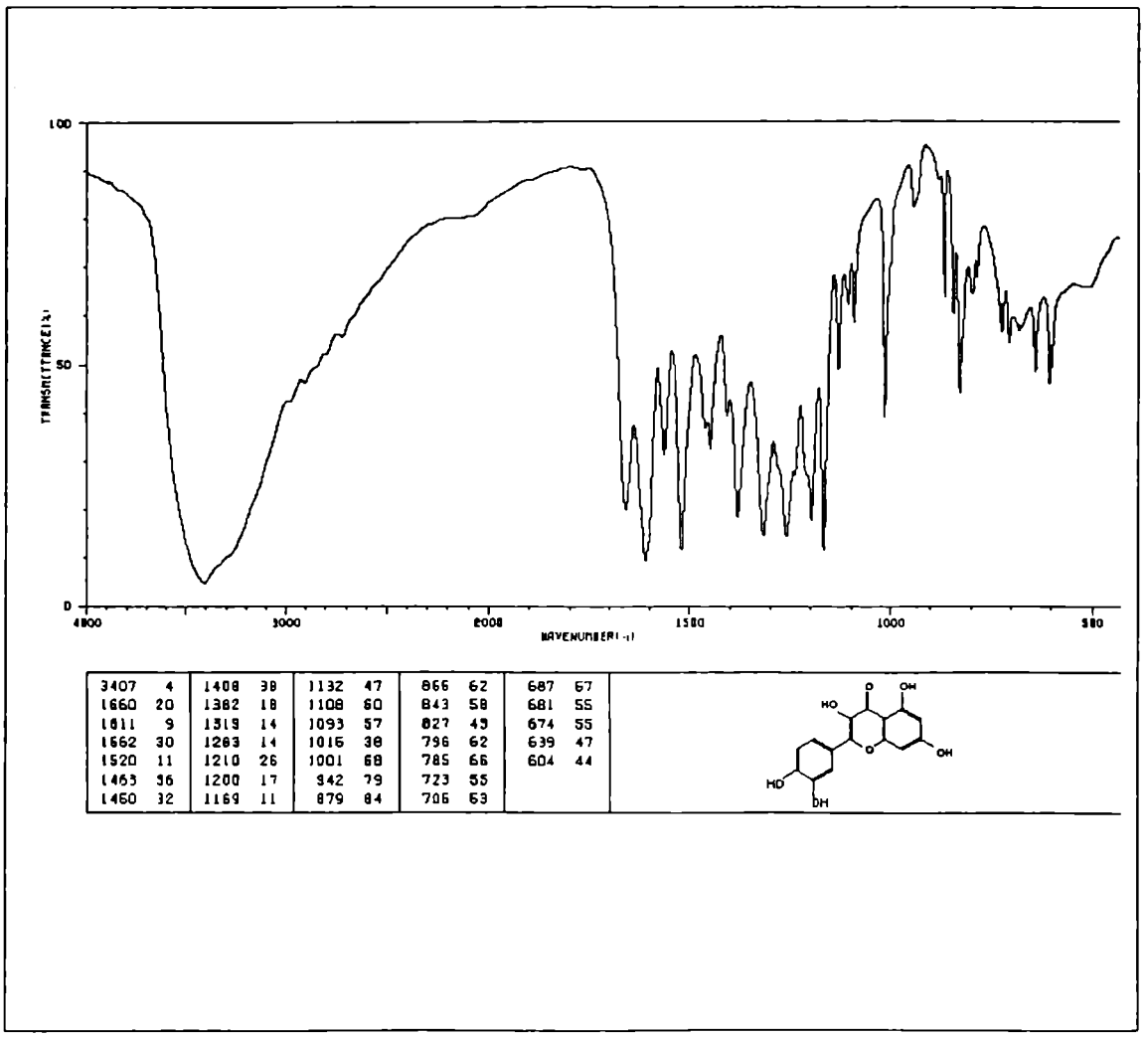


Fig. 20 Spectrul IR al nitrilului acidului heptanoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 8 Spectrul IR al QUERCETINEI

În figura 21 este prezentat spectrul IR (înregistrat în KBr) al QUERCETINEI – reactiv organic folosit la determinarea spectrometrică a hafniului şi a molibdenului. Se observă că în spectru apare o bandă largă la 3400 cm^{-1}, care corespunde grupării –OH de tip fenol, o bandă la 1700 cm^{-1} precum şi benzi caracteristice nucleului aromatic. În chenar sunt valorile prin care se identifică benzile din spectrul IR al QUERCETINEI.



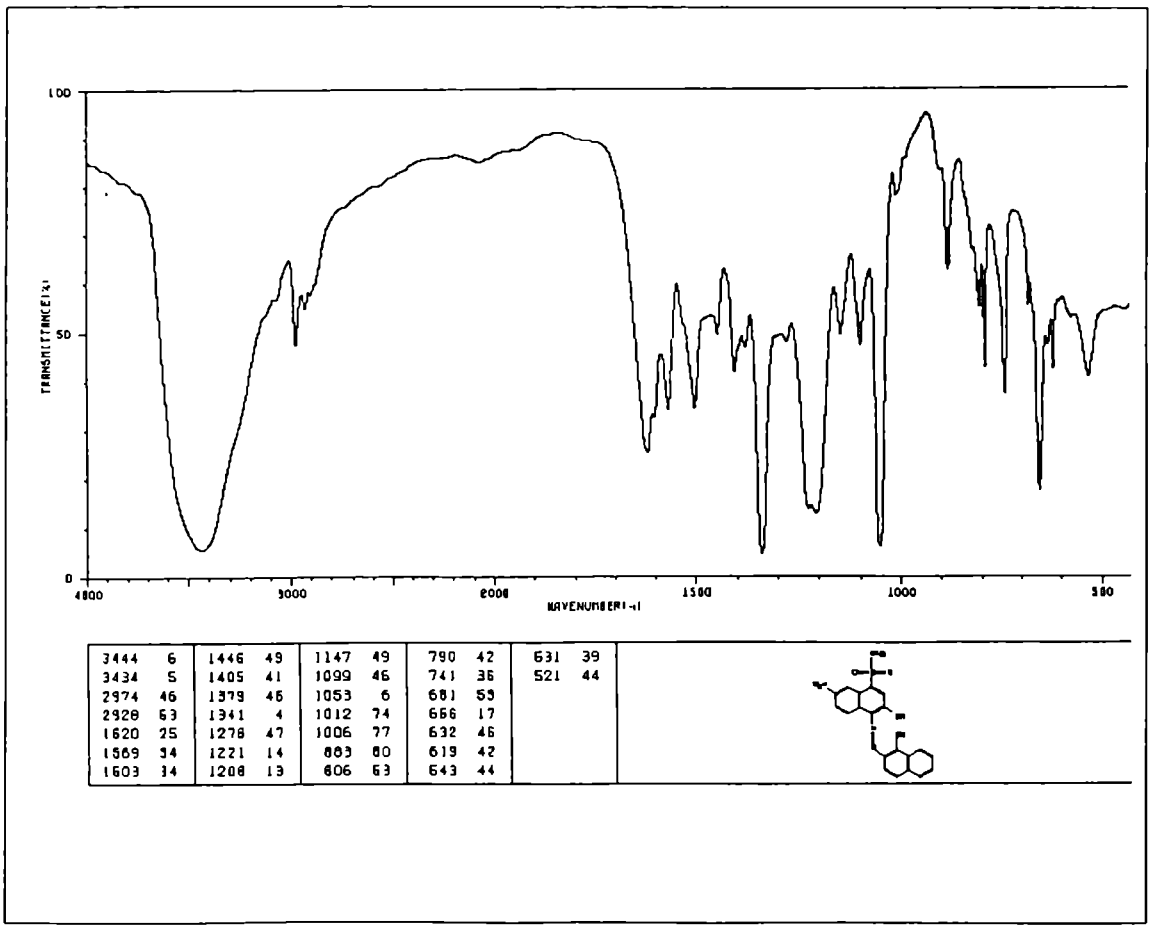
3407	4	1408	38	1132	47	866	62	687	67
1660	20	1382	18	1108	60	843	58	681	55
1611	9	1319	14	1093	57	827	49	674	55
1562	30	1283	14	1016	38	796	62	639	47
1520	11	1210	26	1001	68	785	66	604	44
1463	36	1200	17	942	79	723	55		
1460	32	1169	11	879	84	706	63		

Fig. 21 Spectrul IR al QUERCETINEI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 9 Spectrul IR al ERIOCROMULUI NEGRU T

În figura 22 este prezentat spectrul IR (înregistrat în KBr) al ERIOCROMULUI NEGRU T – reactiv organic folosit în determinări spectrometrice cât şi ca indicator în titrările complexonometrice. Se observă că în spectru apare o bandă largă la 3400 – 3500 cm^{-1}, care corespunde grupării –OH de tip fenol, o banzi intense la 1503 cm^{-1} şi 1379 cm^{-1}corespunzătoare grupării $-NO_2$, o bandă intensă la 1569 cm^{-1} corespunzătoare grupării –N=N–, benzi intense la 1278 cm^{-1}, 1099 cm^{-1} şi 681 cm^{-1} corespunzătoare grupării $-SO_3^-$ precum şi benzi caracteristice nucleului aromatic. În chenar sunt valorile prin care se identifică benzile din spectrul IR al ERIOCROMULUI NEGRU T.



3444	6	1446	49	1147	49	790	42	631	39
3434	5	1405	41	1099	46	741	36	521	44
2974	46	1379	46	1053	6	681	53		
2928	53	1341	4	1012	74	666	17		
1620	25	1278	47	1006	77	632	46		
1569	34	1221	14	883	80	619	42		
1503	34	1208	13	806	63	543	44		

Fig. 22 Spectrul IR al ERIOCROMULUI NEGRU T

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SPECTROMETRIA RAMAN

Spectrele RAMAN au fost descoperite în anul 1928 de fizicianul indian C. V. Raman care a şi primit premiul Nobel pentru fizică în anul 1930 pentru această descoperire şi aplicaţiile sale. În timp spectrometria Raman a fost în umbra spectrometriei în infraroşu dar o dată cu folosirea laserului această tehnică a cunoscut o nouă dezvoltare.

Spectrometria Raman foloseşte radiaţii de energie mare corespunzătoare tranziţiilor electronice şi deşi poate fi explotată şi din punct de vedere cantitativ este o tehnică cu ajutorul căreia se obţin informaţii cu precădere calitative. Este o tehnică adesea complementară spectrometrie IR iar marele său avantaj constă în faptul că apa nu impiedică obţinerea spectrelor Raman. Acestea pot fi înregistrate şi pentru soluţii apoase folosind cuve din sticlă sau cuarţ. O dată cu apariţia surselor laser şi a spectrometrelor cu transformată Fourier a fost rezolvată şi problema interferenţei determinată de radiaţa de fluorescenţă emisă de probă sau de impurităţi din probă în momentul înregistrării spectrului Raman.

IV.1 Domeniul spectral. Obţinerea spectrelor

Spectrele Raman se obţin prin iradierea probei cu o radiaţie în domeniul vizibil sau infraroşu emisă de o sursă laser. În timpul iradierii spectrul radiaţiei difuzate de probă este înregistrat pe o direcţie perpendiculară cu cea a radiaţiei incidente. Intensitatea liniilor Raman este de circa 0,001% din intensitatea sursei, ceea ce face ca detectarea şi măsurarea lor să fie dificilă.

Pentru studiul spectrului de difuzie Raman trebuie ţinut seama de faptul că lumina difuzată nu mai este monocromatică şi că există mai multe benzi. Banda centrală a spectrului înregistrat, care este şi cea mai intensă corespunde unei frecvenţe identice cu cea a luminii incidente. Acestă bandă este numită banda Rayleigh, după numele celui care a studiat-o pentru prima dată.

De o parte şi de celaltă a acestei benzi centrale se observă numerose benzi de intensitate mult mai mică situate simetric în raport cu banda centrală (fig. 23).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Frecvențele nu sunt caracteristice moleculei studiate. Se poate astfel înregistra un alt spectru pentru aceeași moleculă folosind o rază incidentă de frecvență Acest spectru de difuzie are frecvețe caracteristice.

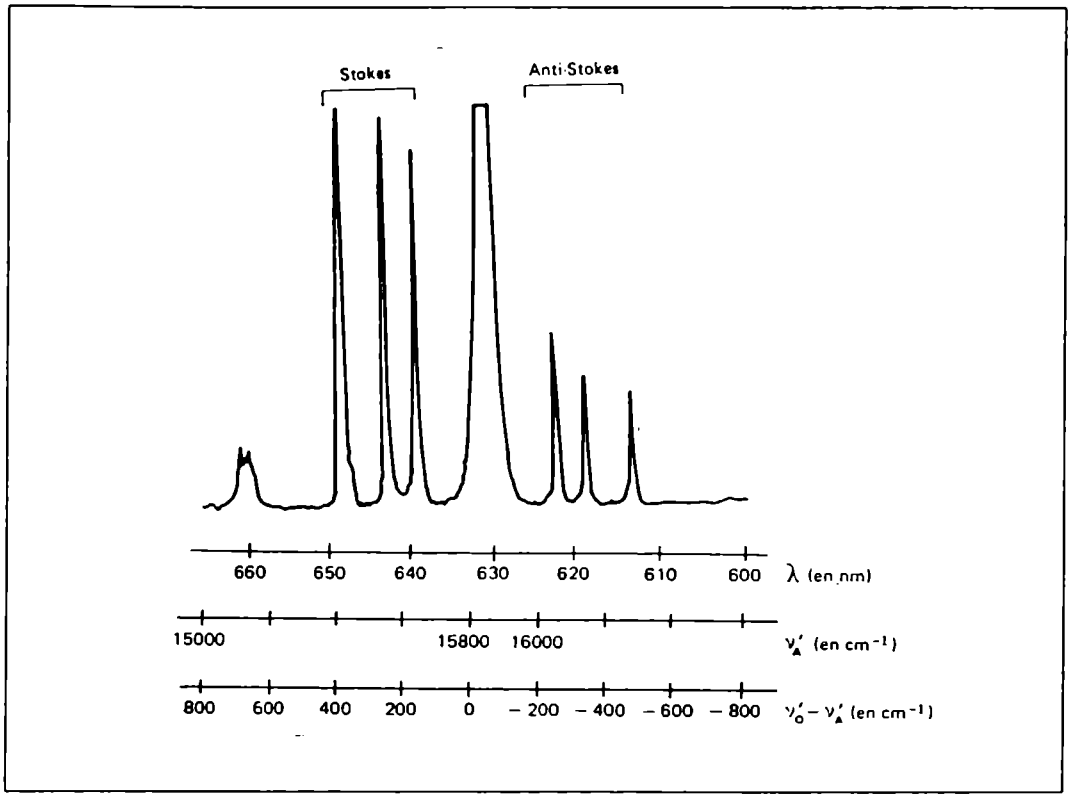


Fig. 23 Spectrul Raman al tetraclorurii de carbon ($\lambda_{excitare}$ = 632,8 nm)

Diferența dintre frecvența inițială și fiecare frecvență din spectrul de difuzie este caracteristică unei molecule, indiferent de frecvența radiației incidente. Aceste diferențe de frecvență sunt de ordinul de mărime comparabil cu cel al frecvențelor de rotație sau de vibrație. Ansamblul razelor de difuzie formează spectrul Raman. Benzile care sunt situate în spectru în zona frecvențelor mai mici se numesc Stokes, cel situate la frecvențe mari anti – Stokes, prin analogie cu fluorescența. Deorece diferența de frecvență între cea a benzii centrale și cele două benzi simetrice este aceeași de obicei nu se reprezintă decât jumătate din spectrul Raman înregistrat.

Pentru ca o vibrație să fie activă în spectrometria Raman este necesar ca ea să producă o variație a polarizabilității moleculei, adică a momentului electric indus. Această variație nu determină apariția unui moment electric dipolar absolut necesar pentru înregistrarea spectrelor IR; molecule care nu sunt active în IR pot fi active în spectrometria Raman, cum este cazul anhidridei carbonice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În general pentru ca o vibrație să fie activă în spectrometria IR trebie ca ea să fie antisimetrică în raport cu un centru de simetrie. Pentru ca o vibrație să fie activă în spectrometria Raman ea trebuie să fie simetrică în raport cu centrul de simetrie.

Pentru molecule cu centru de simetrie este vorba de o excludere mutuală a celor două tehnici. Din contră, pentru molecule care nu au un centru de simetrie cele două tehnici sunt complementare şi asiură cunoaşterea structurii moleculei din două puncte de vedere diferite.

În figura 24 sunt prezentate spectrele IR şi Raman pentru dioxan. Se observă că cele două spectre au benzi comune şi că există benzi caracteristice fie numai spectrelor Raman (1220 cm^{-1}) fie numai spectrelor IR (620 cm^{-1}).

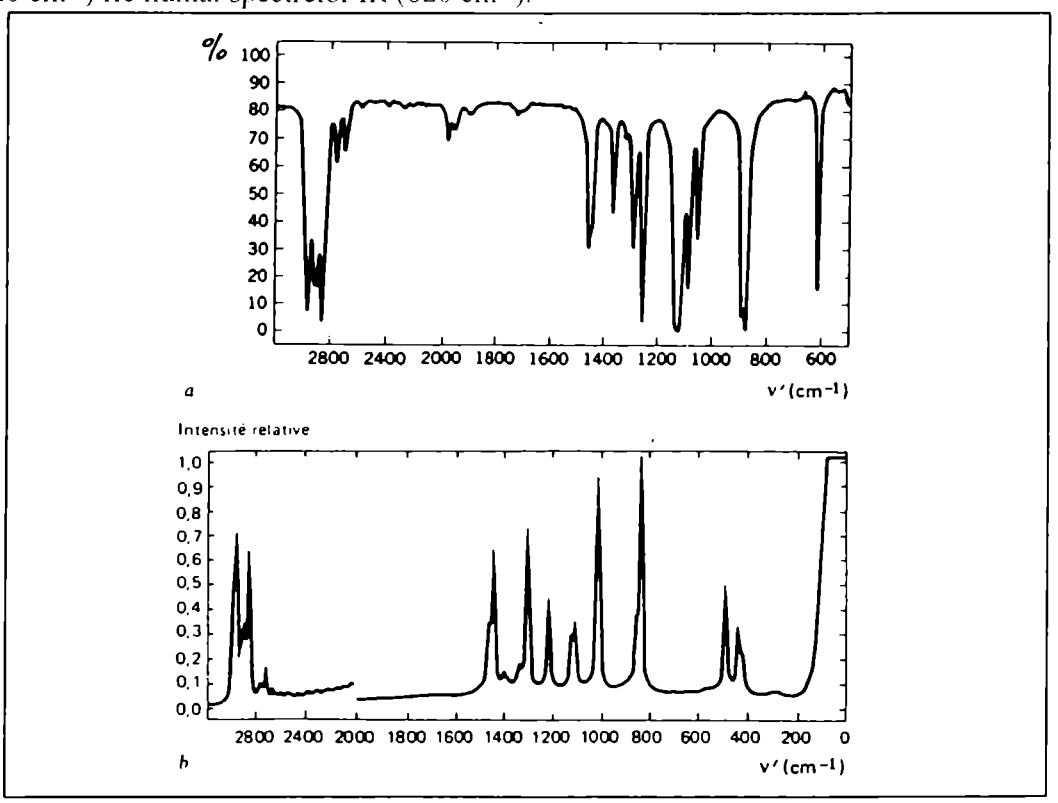


Fig. 24 Spectre IR (a) şi Raman (b) pentru dioxan

Spectrele Raman sunt similare spectrelor IR iar regiunea amprentelor digitale este de asemenea carcteristică fiecărui compus în parte. Tabele cu poziția benzilor în spectrul Raman sunt de asemenea accesibile, interpretarea spectrelor fiind realizată pe baza acestor date.

Din spectrele Raman se obțin informații suplimentare în raport cu cele din spectrele IR pentru anumiți compuși organici. De exemplu legătura dublă are o bandă mult mai intensă în spectrul Raman decât în spectrul IR şi poziția ei poate furniza informații despre geometria legăturii. De asemenea spectrometria Raman este utilizată pentru obținrea unor informații structurale în chimia coordinativă, întrucât pot fi folosite soluții apoase. Mai mult energiile de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vibrație corespunzătoare legăturilor metal – ligand sunt în general în zona 100 – 700 cm^{-1} regiune care în spectrul IR este puțin exploatabilă. Din spectrele Raman se obțin informații despre compoziția, structura şi stabiliatatea complecşilor.

Se pot studia de asemena structura şi cristalinitatea polimerilor, a pietrelor prețioase precum şi metaboliții unui medicament. Toate acestea deoarece fascilolul laser folosit ca sursă de excitare nu depăşeşte câțiva micrometri pătrați ceea ce face ca dimensiunea probei analizate să fie foarte mică. Timpul foarte scurt în care se înregistrează spectrele Raman, de ordinul nanosecundelor şi chiar al picosecundelor face posibil studiul mecanismelor de reacție.

III. 2 Aparatură

Apartura în spectrometria Raman conține o sursă foarte puternică şi un detector foarte sensibil. În practică se folosesc surse cu arc de mercur pentru care se foloseşte radiația de la 435,8 nm sau surse laser. Sistemul de detecție este un fotomultiplicator, doarece lumina utilizată este constituită din fotoni cu energie suficient de mare pentru a putea fi folosit efectul fotoelectric.

În prezent sursele laser au înlocuit sursele cu arc. Cel mai frecvent utilizate sunt laserele cu gaz heliu-neon a căror radiație incidentă este la 632,8 nm.

III.3 Aplicații

În spectrul RAMAN benzile caracteristice grupărilor mai sus menționat sunt intese şi corespun ca poziție valorilor observate în spectrul IR.

În general pentru stabilirea structurii compuşilor organici cu importanță analitică se înregistrează atât spectrele IR cât şi cele Raman. Uneori spectrele Raman pot furniza informații suplimentare cu privire la structura anumitor compuşi, în special despre cei cu duble legături.

În figura 25 sunt prezentate comparativ spectrele IR şi Raman ale acidului p amino-benzoic. În spectrul IR se observă benzi intense la 3500 –3400 cm^{-1} corespunzătoare grupării $Ar–NH_2$, o bandă largă între 2500 – 3200 cm^{-1} corespunzătoare grupării –COOH, o bnadă intensă la 1700 cm^{-1} corespunzătoare grupării –C=O din gruparea carboxilică precum şi benzi caracteristice nucleului benzenic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

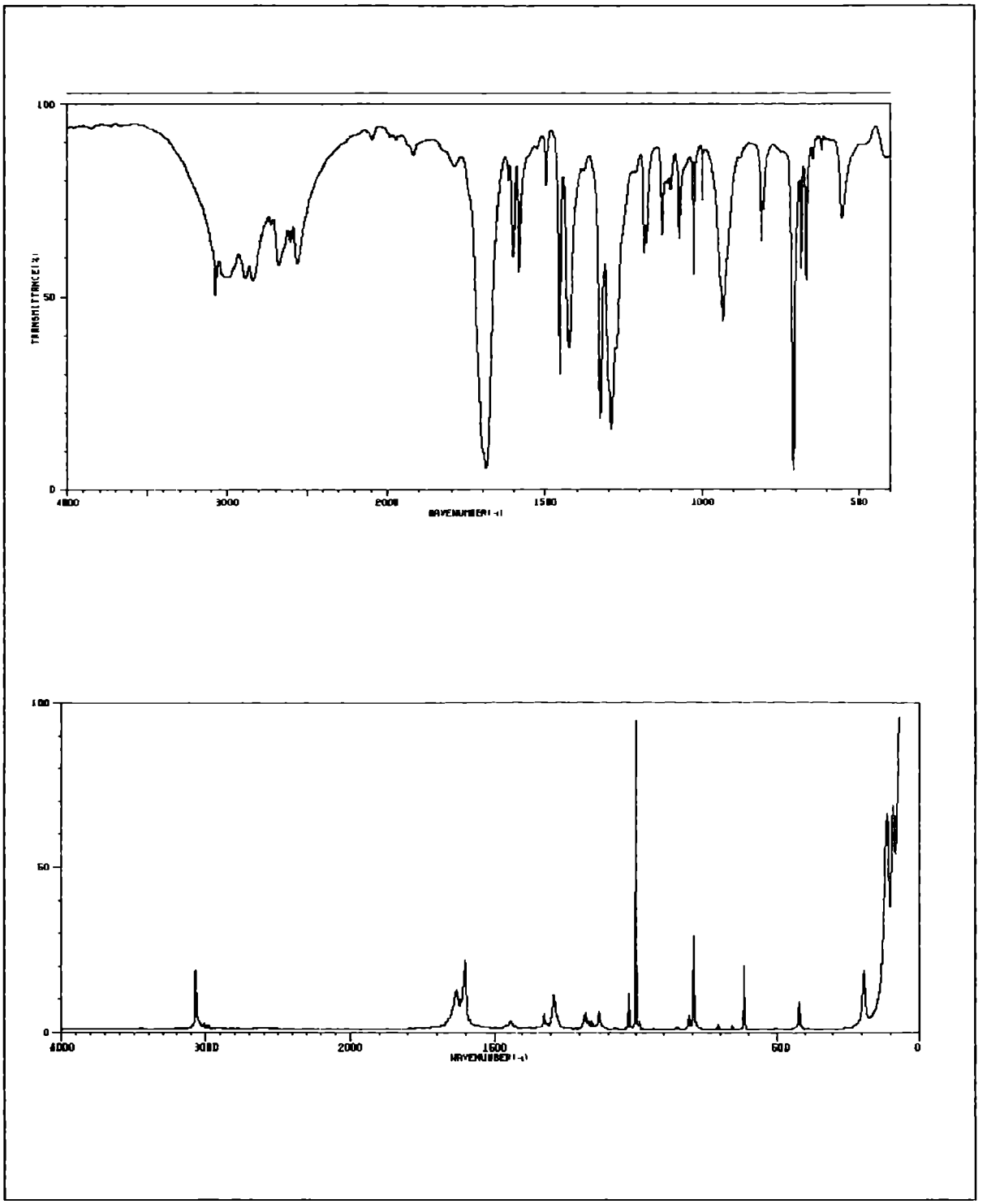


Fig. 25 Spectre IR (a) şi Raman (b) pentru acidul benzoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Spectometria de rezonanță* magnetică nucleară (RMN) a apărut relativ recent ca tehnică folosită pentru stabilirea structurii diferitelor edificii moleculare.

În anul 1945 două grupe de fizicieni conduse de Edward Mills Purcell de la Universitatea Harvard şi respectiv Felix Bloch de la Universitatea Stanford au reuşit, independent, să observe fenomelul de rezonanță magnetică nucleară atât pentru molecule în stare solidă cât şi pentru molecule în stare lichidă. La numai cinci ani de la descrierea fenomenului metoda a fost aplicată în domeniul chimiei. De atunci tehnica RMN a cunoscut o dezvolatre continuă, practic fiind folosită astăzi pentru stabilirea stucturii edificiilor moleculare, studiul echilibrelor în soluție, studiul reacțiilor în stare solidă şi a reacțiilor biochimice.

La baza fenomenului de rezonață magnetică nucleară stă magnetismul nuclear. Reprezenatrea schematică a semnalului de rezonanță este prezentată în figura 26.

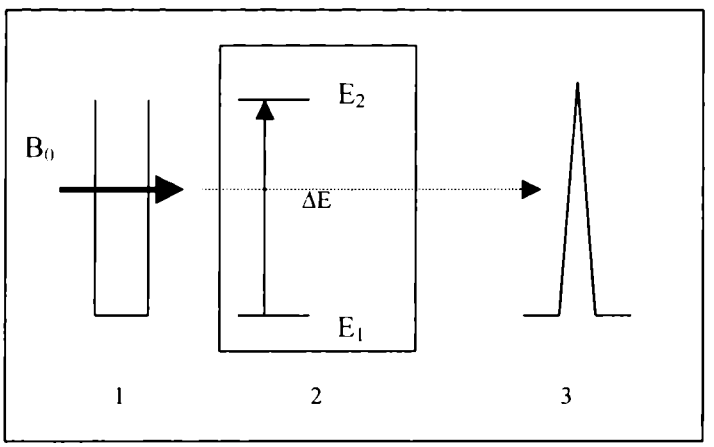


Fig. 26 Reprezentarea schematică a semnalului de rezonanață magnetică:
1-interacția câmpului magnetic cu proba; 2-efectul interacției câmpului magnetic cu proba (reprezentare energetică); 3-semnalul de rezonanță magnetică.

*rezonanță: [1]proprietate a unor corpuri sau a unor încăperi de a intensifica şi prelungi sunetele, răsunet; [2]stare de vibrație în care se găseşte un corp sau un sistemfizic când asupra lui se exercită o acțiune exterioară periodică, cu o frecvență egală sau apropiată de frecvența proprie vibrației corpului sau sitemului (DEX, Univers Enciclopedic, Bucureşti, **1998**)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Numai nucleele care au un moment magnetic pot fi exploatate în spectrometria de RMN. Printrea acestea ^{1}H, ^{19}F, ^{14}N, ^{15}N. Pentru carbon obținrea unui semnal de RMN este posibilă numai pentru izotopul ^{13}C (cu abundență relativă de 1,1%).

Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară se bazează pe proprietățile magnetice ale nucleelor. Descrierea matematică a fenomenului de rezonanță magnetică nucleară se face cu ecuațiile Bloch care nu constituie obiectul acestui curs.

Pentru a înțelege fenomenul de RMN, obținrea spectrelor şi interpretarea acestora este necesară cunoaşterea comportării unui nucleu în câmp magnetic. Tehnica are la bază observația conform căreia nucleele anumitor atomi au un moment magnetic nuclear adică se comportă în câmp magnetic ca nişte magneți microscopici, cărora le este caracteristică o mărime cuantică denumită spin nuclear. Numărul cuantic de spin I, poate avea următoarele valori:

I = 0, pentru atomi cu număr par de protoni şi neutroni,

I = 1/2, 3/2, pentru atomi cu număr impar fie de protoni fie de neutroni,

I = 1, 2, 3, pentru atomi cu număr impar de protoni şi neutroni.

De exemplu: pentru oxigen : ^{16}O I = 0, ^{17}O I = 5/2;

pentru carbon: ^{12}C I = 0, ^{13}C I = 1/2.

V.1 Studiul nucleelor cu I = 1/2. RMN ^{1}H

În categoria nucleelor cu I = 1/2 intră atomul de hidrogen şi izotopul ^{13}C al carbonului. Deoarece atomul de hidrogen face parte din compoziția marii majorități a compuşilor organici tehnica RMN ^{1}H este cea mai des folosită şi exploatată pentru stabilirea structurii compuşilor organici precum şi a combinațiilor complexe pe care aceştia îi pot forma în anumite condiții cu specii anorganice.

Din punct de vedere cuantic atomul de hidrogen are un moment de spin P şi un moment magnetic μ între care există relația:

$\mu = \gamma P$, γ fiind o constantă denumită raport giromagnetic, specifică fiecărui nucleu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Conform modelului cuantic al atomului momentul cinetic şi momentul nuclear sunt cuantificate:

$$P = hmI$$

în care mI este numărul cuantic magnetic prin care se caracterizează starea staţionară a sistemului, sistem descris cu ajutorul funcţiilor de undă, soluţii ale ecuaţiei lui Schrödinger.

Pentru un proton, nucleu cu număr cuantic de spin I = 1/2, m = ±1/2 funcţiile de undă proprii sunt:

$$\alpha \text{ pentru } mI = 1/2$$

$$\beta \text{ pentru } mI = -1/2,$$

mI corespunzând numărului cuantic magnetic prin care se caracterizează starea staţionară a sistemului. Numărul total al stărilor staţionare posibile pentru nucleu este 2I + 1, ceea ce înseamnă că protonul nu poate exista decât în două stări staţionare.

În afara câmpului magnetic cele două stări ale nucleului au aceeaşi energie. Se spune despre ele că sunt degenerate. În prezenţa unui câmp magnetic static, omogen, de intensitate B_0 are loc o separare a nivelelor energetice, proprţională cu intensiatea câmpului magnetic (fig. 27).

Acestă ridicare a degenerării crează condiţia necesară existenţei unei tranziţii spectroscopice şi constituie baza fenomenului de rezonanţă magnetică nucleară.

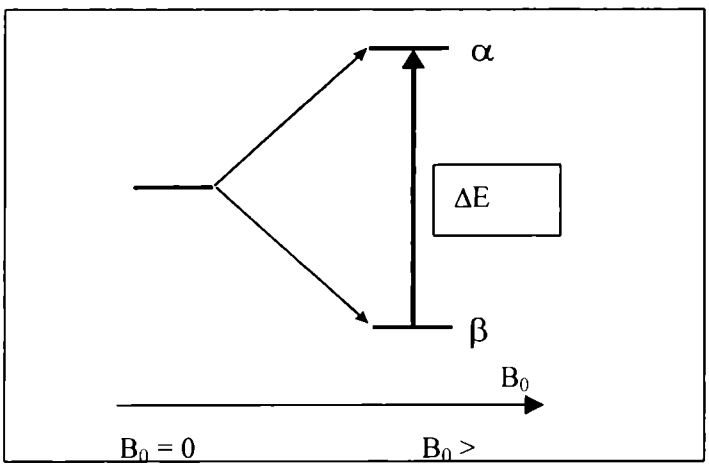


Fig. 27 Separarea nivelelor energetice în câmp magnetic diferit de zero

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cu cât câmpul magnetic B_0 este mai intens cu atât separarea energetică între cele două nivele este mai mare. Raportul de populație în starea fundamentală şi cea excitată este obținut din relația lui Boltzman

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

în care N_α şi N_β sunt populațiile din starea fundamentală, respectiv excitată;

ΔE este diferența de energie între cele două stări;

k constanta lui Boltymannş

T temperatura în grade Kelvin.

Pentru un câmp magnetic de 1,4 T, la temperatura ambiantă, valoarea ΔE este de 0,02 $J.mole^{-1}$ condiție în care excesul de populație nu depăşeşte 0,001%. Întrucât acest exces de populație este determinant pentru sensibilitatea experimentului în tehnica RMN semnalele detectate sunt relativ slabe.

Comporatrea unei particule cu spin nuclear într-un câmp magnetic

O particulă cu spin nuclear care evoluează în câmp magnetic caracteriyat printr-o anumită intensitate poate fi asimilată cu un sistem caracterizat prin axa lui; axa unui sistem în rotație aflat într-un câmp magnetic tinde să se rotească la rândul său de-a lungul direcției câmpului magnetic descriind suprafața unui con. Mişcarea astfel descrisă se numeşte mişcare de precesie (Larmor) şi se produce cu viteza unghilară (ω). Între viteza unghiulară şi frecvența ν există relația:

$$\omega = 2\pi\nu$$

O particulă cu spin 1/2 într-un câmp magnetic uniform se comportă similar. În figura 28 este reprezentată schematic comportarea unei asemenea particule în câmp magnetic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

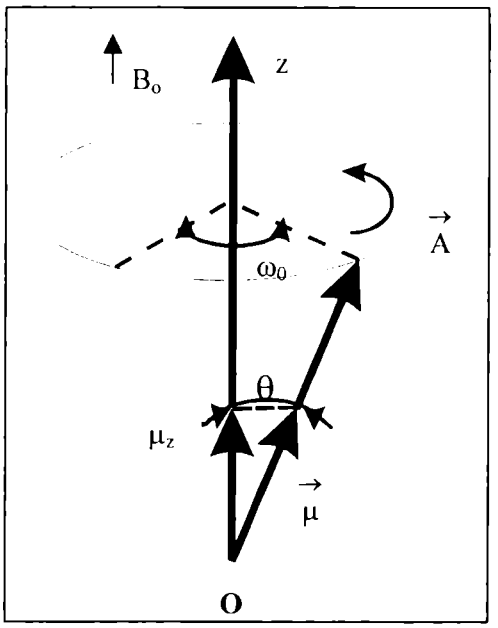


Fig. 28 Comportarea unei particule cu spin I=1/2 în câmp magnetic;

B_0-câmp magnetic, $\vec{A}$ -vector moment angular, $\vec{\mu}$ - vector moment magnetic, ω_0 - viteza unghiulară.

Fenomenul de rezonanță magnetică nucleară

O particulă cu spin I = 1/2 aflată într-un câmp magnetic de intensitate B_0 poate exista în două stări energetice disticte. Absorbția unei cuante de energie poate să determine trecerea particulei din starea fundamentală în starea excitată.

Variația de energie corespunzătoare acesteia este:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = h\nu$$

şi frecvența este:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi}\vec{B}_0$$

O particulă cu spin 1/2 aflată într-un câmp magnetic uniform B_0 în care cele două nivele energetice sunt separate poate absorbi o cuantă de energie. Se spune despre acestă particulă că participă la fenomenul de rezonanță magnetică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V. 2 Spectre RMN ^1H

Rezultatul unui experiment RMN este un spectru cu alura generală prezentată în figura 29. Un spectru RMN este format din semnale a căror arie poate fi integrată, rezultatul fiind exprimat sub forma unei integrale. Înălțimea integralei se exprimă în cm. Poziția semnalelor în spectru se stabileşte prin raportare la scala de deplasări chimice. Scala de deplasări chimice poate avea ca unitate de măsură ppp sau Hz.

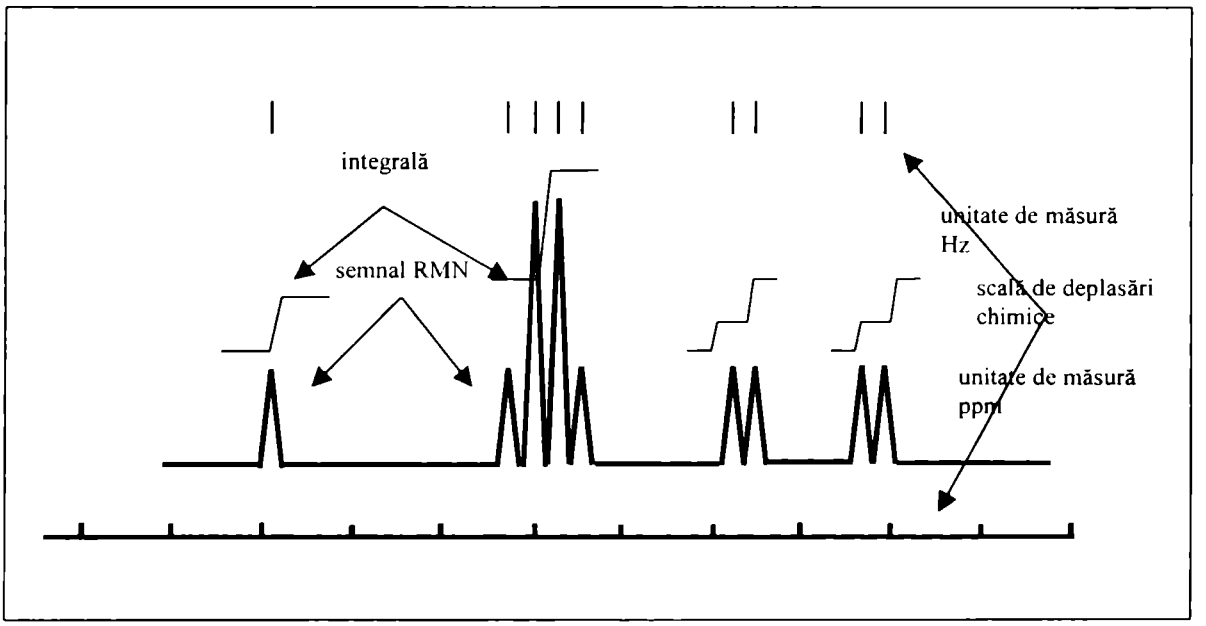


Fig. 29 Spectrul RMN de proton – aspect general

Obținerea spectrelor RMN este posibilă după prelucrarea prin transformata Fourier a funcției dependentă de timp obținută din experimentul RMN (vezi Capitolul I, *Transformata Fourier).*

Deşi tehnica RMN – FT nu furnizează spectrul decât după prelucrea unui semnal dependent de timp are marele avantaj că acest semnal poate fi înregistrat în maxim 1 secundă şi se obține prin excitarea simultană a tuturor semnalelor din spectru printr-un singur impuls; ea este tehnica cea mai folosită în practică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru ca o experiență RMN să se producă este nevoie de:

- **un nucleu cu număr cuantic de spin fracționar;**
- **un câmp magnetic intens; intensitatea câmpului magnetic determină sensibilitatea experimentului ceea ce face ca raportul semnal/zgomot să fie în favoarea semnalului;**
- **un câmp magnetic intens, de scurtă durată, aplicat perpendicular pe direcția câmpului B_0; rezultatul acestui câmp este denumit generic impuls de înaltă frecvență și de mare putere (această condiție este necesară pentru tehnica RMN – FT).**

Pentru înregistrarea unui spectru RMN se folosesc în prezent două procedee:

- metoda cu unde continue (CW: continuous wave);
- metoda cu transformată Fourier (FT), cea mai folosită.

Cele două metode de lucru, fundamental deosebite sunt schematizate în figura.30.

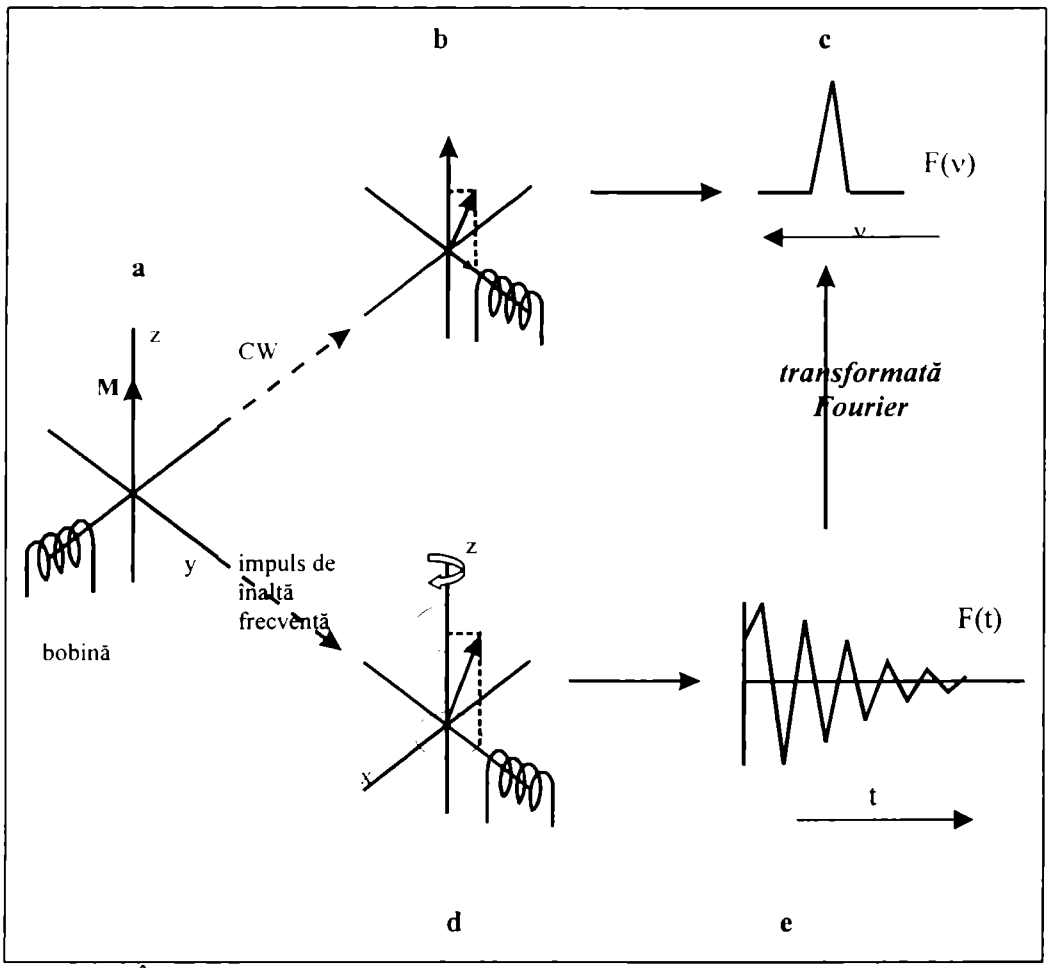


Fig. 30 Înregistrarea unui semnal RMN prin metoda CW (**a, b, c**) și FT (**a, d ,e**)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În urma unui experimat CW se înregistrează direct spectrul (o funcție dependentă de frecvență), în timp ce printr-un experiment FT se înregistrează o interferogramă (o funcție dependentă de timp, fig. **e**) care se transformă în spectru cu ajutorul transformatei Fourier. Funcția reprezentată în fig. **e** este **FID**, acronim al denumirii în limba engleză: **F**ree **I**nduction **D**ecay (scăderea liberă a inducției).

Etapele unui experiment RMN FT sunt prezentate schematic în figura 31.

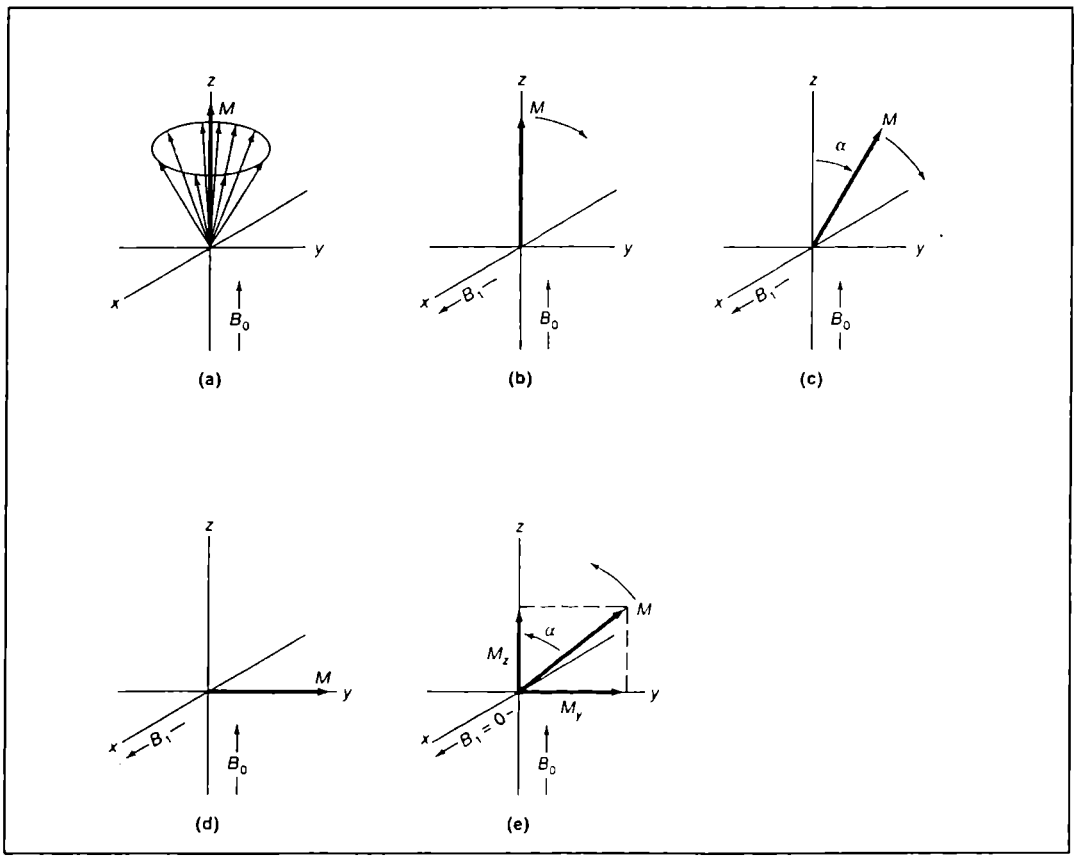


Fig. 31 Etapele unui experiment RMN **a** – momentul magnetic înaintea excitării; **b, c, d** – evoluția momentului magnetic în timpul excitării; **e** – relaxarea momentului magnetic

Etapa de relaxare este la fel de importantă pentru experimentul RMN ca și etapa de excitare. În timpul relaxării energia magnetică a nucleelor este cedată mediului și în final transformată în energie termică. Frecvența ν_0 pentru protoni se situează în regiunea undelor radio ($3.10^{-6} - 3.10^{-8}$ Hz; 100 –1 m) câmpul magnetic B_0 finnd de 1,4 – 2,3 T.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.3 Depalsarea chimică şi cuplajul spin – spin

Spectrele de RMN ale moleculelor organice sunt caracterizate prin *deplasarea chimică a frecvenței de rezonanță* şi prin *constanta de cuplaj spin-spin.*

Depalsarea chimică

Importanța spectrometriei RMN constă în faptul că prin această tehnică se poate pune în evidență un izotop şi se poate stabili vecinătatea sa în molecula studiată. Frecvența de rezonanță a nucleelor individuale este determinată de distribuția electronică a legăturii chimice şi deci de structură.

Pentru a înțelege noțiunea de deplasare chimică se consideră cazul formiatului de etil şi al amidei acidului propionic.

Spectrul RMN al formiatului de etil este prezentat în figura 32. Se obsevă existența a trei semnale. Semnalul de la 1,8 ppm corespunde protonilor grupării metil. Semnalul de la 4,2 ppm corespunde grupării metilen, iar cel de la 8 ppm protonului din gruparea aldehidă. Poziția semnalelor în spectrul RMN este determinată de interacțiile care există în moleculă între atomii de carbon, care sunt substituiți cu atomi de hidrogen, şi atomi mai electronegativi decât carbonul.

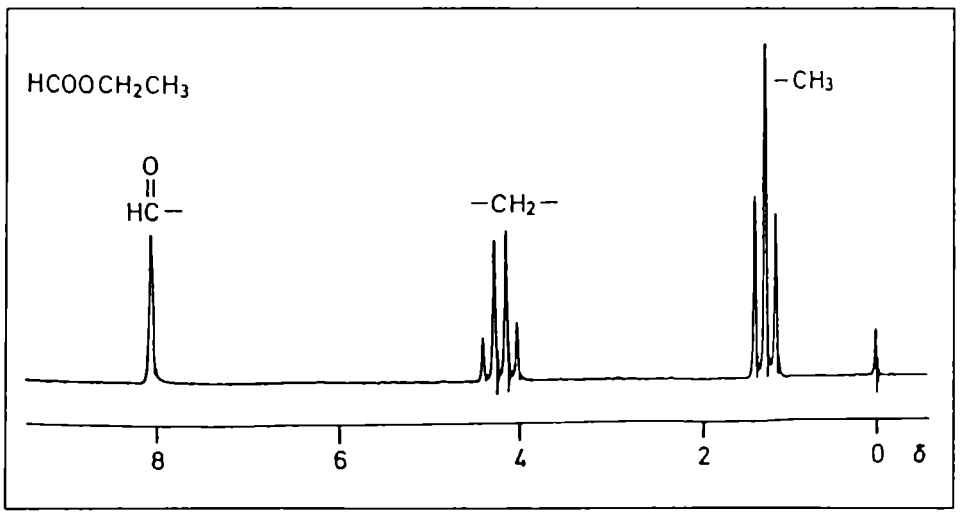


Fig. 32 Spectrul RMN ^{1}H al formiatului de etil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru amida acidului propionic spectrul de RMN ^1H este format din grupuri de semnale corespunzătoare protonilor din gruparea metil, metilen şi amină. (fig. 33). Semnalul de la 1,2 ppm corespunde protonilor grupării metil. Semnalul de la 2,2 ppm corespunde grupării metilen, iar cel de la 6,5 ppm protonilor din gruparea amină.

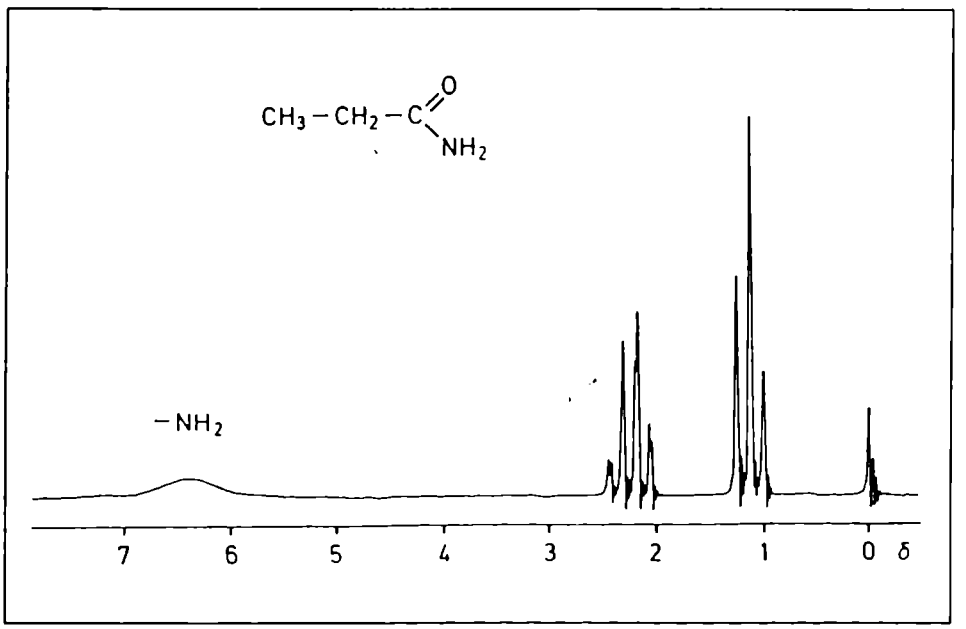


Fig. 33 Spectrul RMN ^1H al amidei acidului propionic

Se observă din figurile 32 şi 33 că poziția în spectrul RMN ^1H al semnalelor caracteristice grupării etil sunt diferite. În spectrul formiatului de etil semnalele specifice grupării metil şi metilen sunt situate la valori de deplasări chimice prin comparație cu poziția aceloraşi semnale din spectru amidei acidului propionic.

Cu cât atomii care se află în vecinătatea grupării etil sunt mai electronegativi, cu atât poziția semnalor specifice acestei grupări sunt deplasate în spectru spre valori mai mari de deplasări chimice.

Efectul provocat de susbstituenți asupra protonilor unei molecule se definește ca fiind delasarea chimică a frecvenței de rezonanță sau deplasarea chimică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deplasarea chimică este provocată de electronii implicați în legătura chimică respectivă. Câmpul magnetic exterior determină apariția unui moment magnetic. Acest fenomen face ca protonul să nu fie supus acțiunii unui câmp magnetic B_0 ci unui câmp magnetic redus cu valoarea σB_0, în care σ este *constanta de ecranare a protonului* (fig. 34).

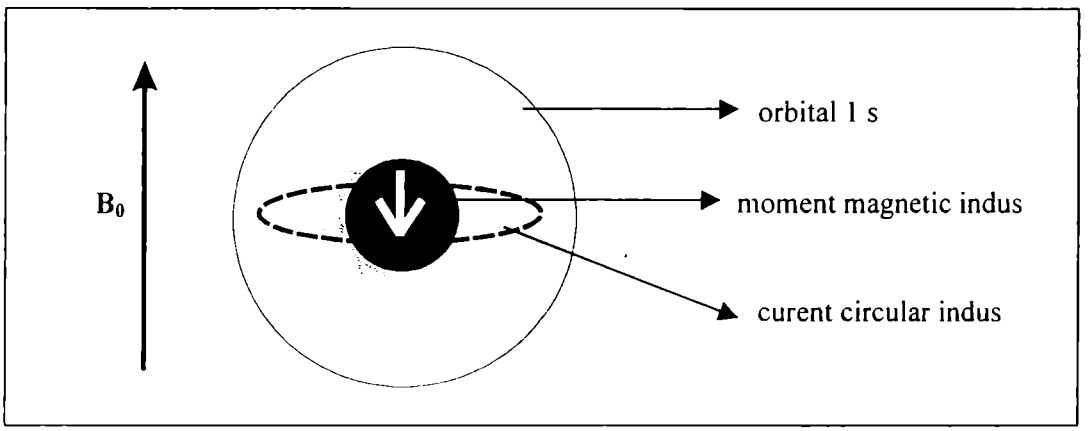


Fig. 34 Constanta de ecran a unui proton în câmp magnetic

Studiul constantei de ecranare a protonilor necesită introducerea unui sistem de măsură a deplasării chimice. Întrucât determinarea valorii absolute a intensității câmpului magnetic sau a frecvenței de rezonanță este foarte greu de realizat, s-a introdus pentru deplasarea chimică o valoare relativă. Semnalul de rezonanță al unei substanțe etalon (standard intern) este folosit drept referință. Cel mai utilizat standard intern în RMN este tetrametilsilanul (TMS), pentru care cei doisprezece protoni echivalenți generează un semnal foarte fin în același timp cu înregistrarea spectrului substanței studiate. În figura 35 este prezentat spectrul RMN al acetatului de benzil folosind ca standard intern TMS.

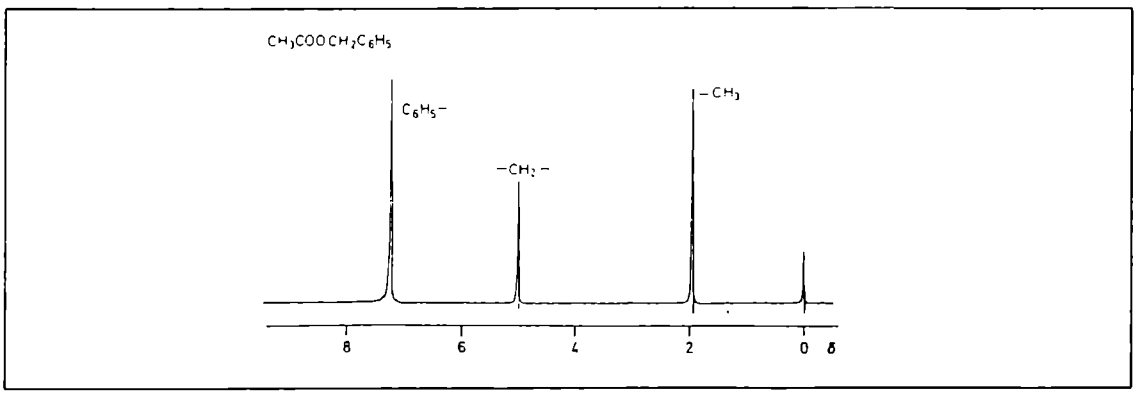


Fig. 35 Spectrul RMN ^1H al acetatului de benzil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru deplasarea chimică s-a introdus parametrul δ, definit astfel:

$$\delta = \frac{\nu_{substanta} - \nu_{standard\ intern}}{\nu_0}$$

în care ν_0 este frecvența de lucru a spectrometrului

Unitatea de măsură a scalei de deplasări chimice este ppm.

Corelația între frecvența de lucru a aparatului și scala de deplasări chimice este prezentată în figura 36.

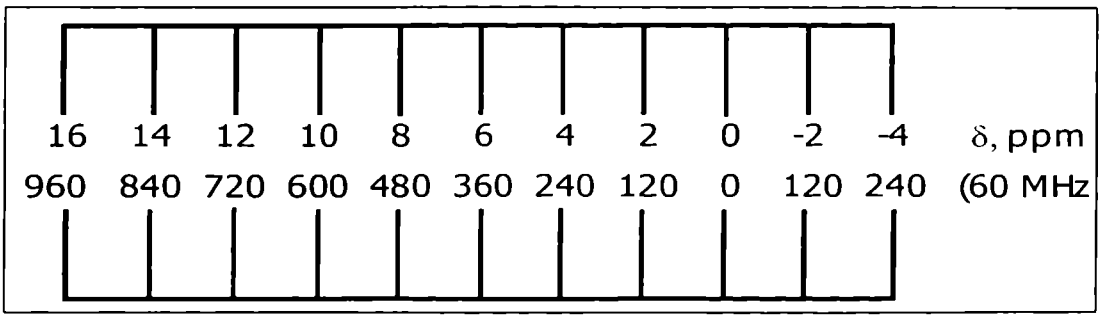


Fig. 36 Corelația între frecvența de lucru a aparatului și scala de deplasări chimice; frecvența de lucru a aparatului este de 60 MHz.

Din valorile de deplasări chimice se obțin informații importante care sunt utilizate pentru stabilirea structurii compușilor de interes. Domeniile caracteristice în scala de deplasări chimice pentru protonii cei mai des întâlnite în practică sunt prezentate în figura 37.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

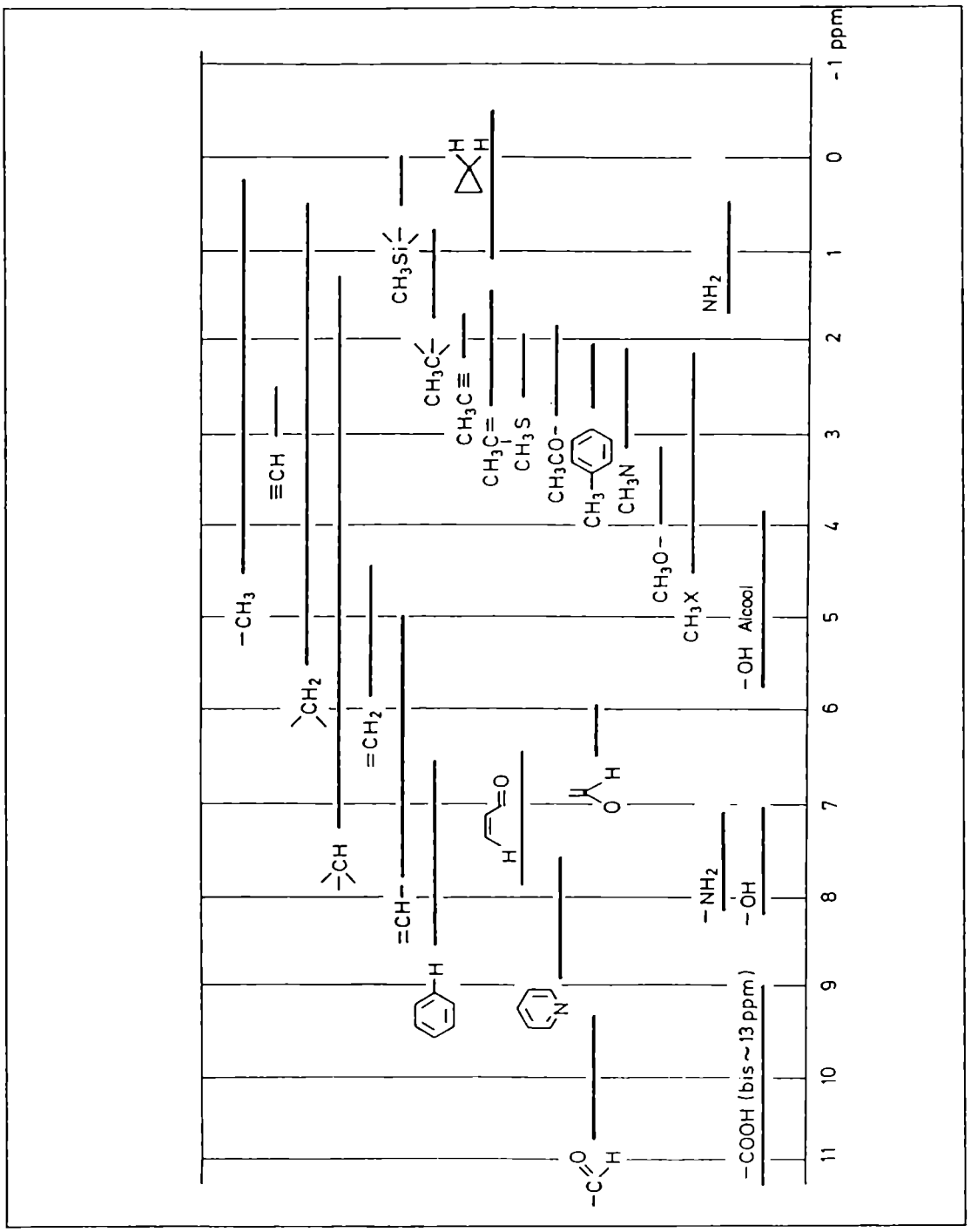


Fig. 37 Scala de deplasări chimice pentru RMN ^1H

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe baza datelor prezentate în figura 37 pot formula câteva constatări generale:

- protonii legați de un atom de carbon hibridizat sp^3 se găsesc în spectrul RMN în domeniul 0-2 ppm;
- protonii legați de un atom de carbon sp^2 sunt situați în spectru în domeniul 4,0 – 6,5 ppm;
- protonii din nucleul aromatic sunt situați în spectru în domeniul 7,0 – 9,0 ppm; deşi atomii de carbon sunt hibridizați sp^2 în nucleul aromatic are loc o contribuție suplimentară a efectului de ecranare ceea ce determină o deplasare a frecvenței de rezonanță spre valori mai mari pentru protonii aromatici comparativ cu cei olefinici;
- un puternic blindaj se observă în cazul protonilor legați de atomi de carbon hibridizați sp ceea ce înseamnă că aceşti protoni sunt situați în spectru la valori de 2,9 ppm;
- atomii elementelor cu valori ale electronegativității mai mari decât cea a atomului de carbon (azot, oxigen halogeni) determină o deplasare paramagnetică, adică protonii vor fi situați în spectru spre valori mai mari de deplasări chimice: de exemplu gruparea metil legată de un atom de carbon apare în spectru între 0-2 ppm, în timp ce gruparea metoxi apare în spectru între 3,2 – 4,2 ppm, protonii CH_2 din acroleină CH_2=CHCHO sunt situați în spectru la valori de deplasare chimică mai mari decât 6,5 ppm, limita pentru protoni legați de atomi de carbon hibridizați sp^2;
- legăturile multiple au acelaşi efect ca şi atomii cu electronegativitate mai mare decât a atomului de carbon: protonii aldehidici şi carboxilici sunt situați în spectru la valori de deplasări chimice de 9,2 – 10,9 ppm respectiv 9,0 – 13,0 ppm;
- semnalele caracteristice grupărilor -OH, >NH, $-NH_2$ şi -COOH merită o atenție specială: poziția loe depinde foarte mult de concentrația probei, de temperatură şi de solventului utilizat: Semnalul grupei OH în etanol pur este situat la 1,4 ppm în timp ce într-un eşantion mai puțin pur la 4,0 ppm. Acest fenomen îşi are explicația în posibilitatea de a etanolului de a forma legături de hidrogen. Prezența unor urme de apă sau de acid favorizează formarea acestor legături şi determină o deplasare a semnalului în spectrul RMN spre valori mai mari de deplasări chimice. Mai mult decât o deplasare în spectrul RMN formarea legăturilor de hidrogen determină modificarea formei semnalui de rezonanță. Protonii gupărilor funcționale: -COOH, >NH, $-NH_2$ au semnale foarte largi care pot uneori să şi dispară în zgomotul de fond (vezi fig. 33 – spectrul amidei acidului propionic).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuplajul spin – spin

Pentru a înțelege noțiunea de cuplaj spin-spin în figura 38 sunt prezentate spectrele RMN ale acetatului de benzil respectiv formiat de etil. Pe lângă valorile diferite ale deplasărilor chimice se mai observă şi aspectul diferit al semnalelor în cele două spectre. În spectrul acetatului de benzil semnalele corespunzătoare grupărilor $-CH_3$, $>CH_2$ şi C_6H_5 sunt sub forma de singlet în timp ce în spectrul formiatului de etil semnalele care corespund protonilor $-CH_3$ şi $>CH_2$ sunt sub formă de triplet respectiv quadruplet.

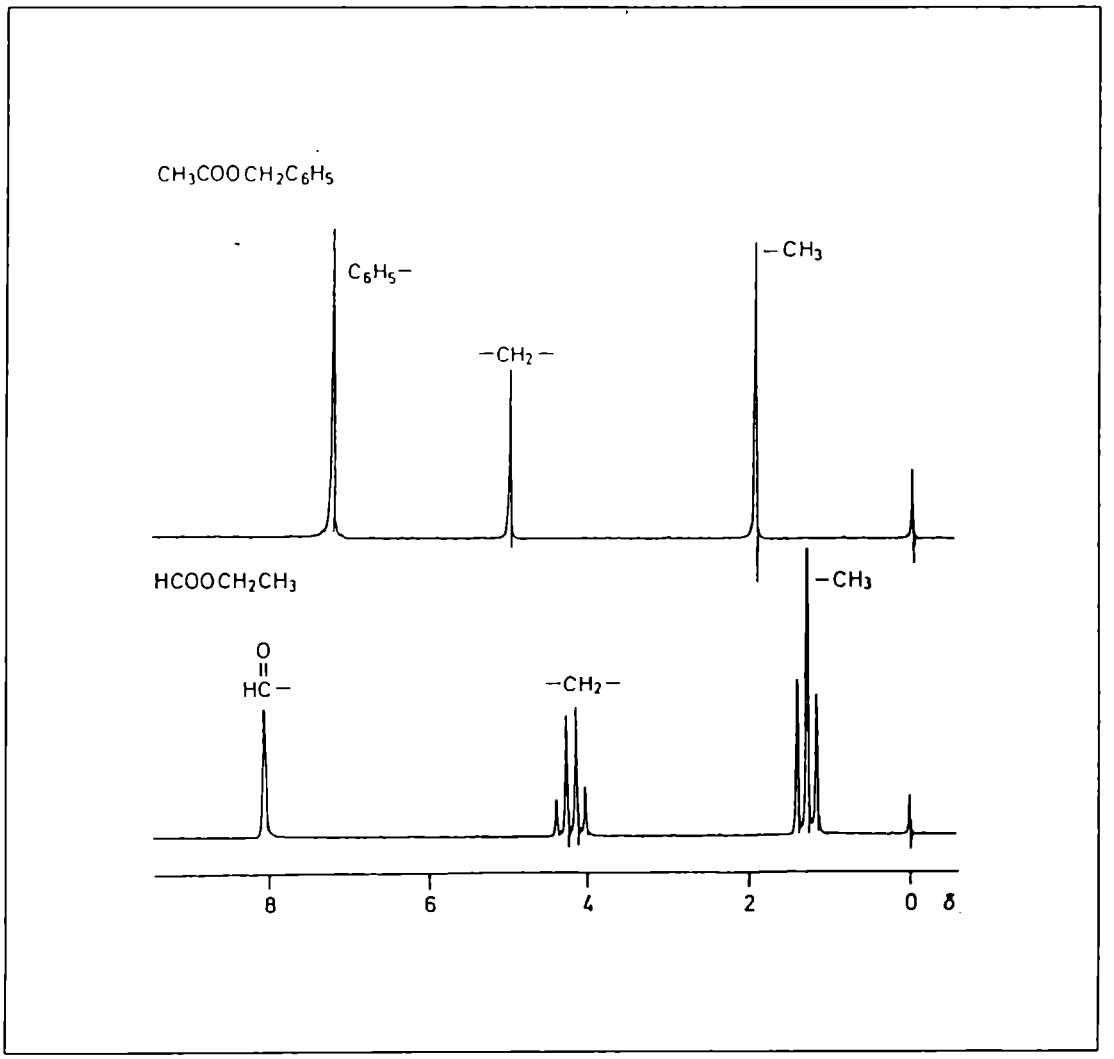


Fig. 38 Spectrul RMN ^1H al (a) – acetatului de etil; (b) – formiatului de etil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Noțiunile de dublet, triplet, quadruplet, multiplet (pentru semnale cu mai mult de 4 benzi) au fost introduse pentru a face diferența între un semnal unic (singlet) și un semnal format din mai multe benzi, foarte apropiate dar nu suprapuse (dublet, triplet, etc.).

Numărul de benzi dintr-un semnal se numește multiplicitate. Cauza multiplicității este cuplajul spin – spin, adică o interacție magnetică între protoni, care nu se transmite prin spațiu ci prin intermediul legăturilor chimice. Reprezentarea schematică a noțiunii de cuplaj spin – spin este prezentată în figura 39.

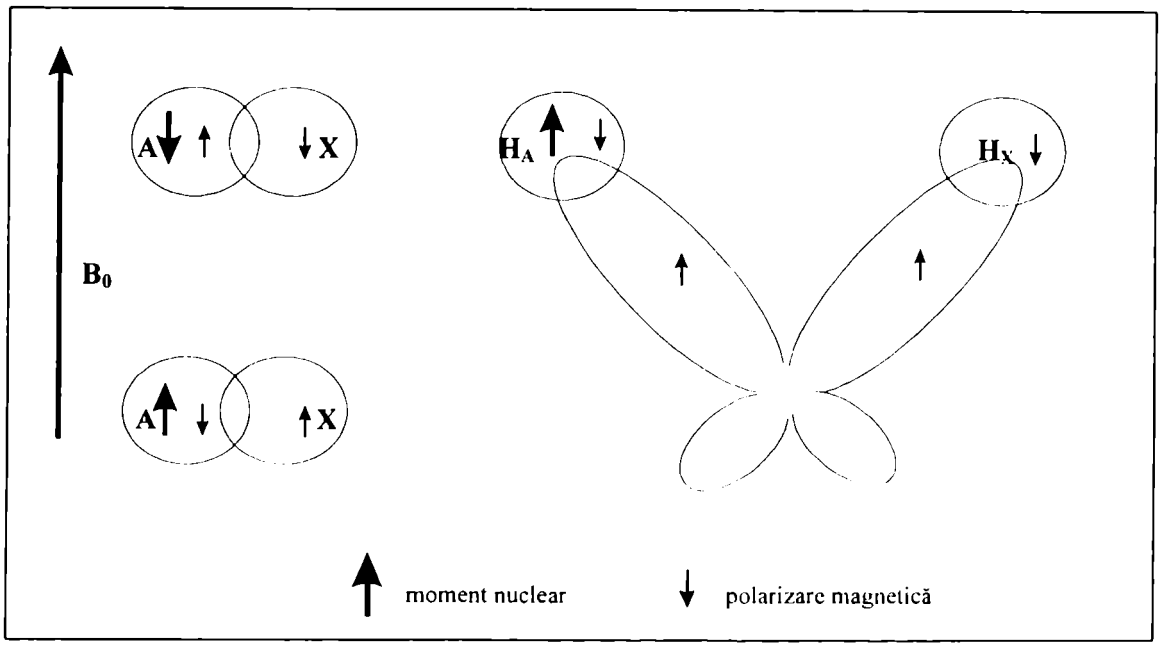


Fig. 39 Reprezentarea schematică a interacției spin - spin

Momentul magnetic al nucleului H_a determină o slabă polarizare magnetică a norului de electroni ai legăturii C-H_a care va fi transmisă, prin intermediul legăturii C-H_x și atomului de hidrogen H_x. Ca urmarea a acestei intearacții banda caracteristică protonului H_x din spectrul RMN apare scindată în două (dublet). Întrucât același efect îl are și atomul H_x asupra atomului H_a și semnalul caracteristic acestuia va apare în spectru tot sub forma unui dublet. Energia interacției spin – spin între două nuclee A și X este proporțională cu produsul scalar al momentelor celor două nuclee. Constanta de proporționalitate se numește constantă de cuplaj și se notează cu J. Constanta de cuplaj, spre deosebire de deplasarea chimică, este independentă de intensitatea câmpului magnetic B_0 (adică de frecvența de lucru a spectrometrului) valoarea sa fiind exprimată

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în Hz. În spectrul RMN distanța dintre două benzi aparținând aceluiași semnal, măsurată în Hz, este valoarea constantei de cuplaj.

Deorece cuplajul spin – spin se transmite prin electronii din legăturile chimice valoarea constantei de cuplaj devine un parametru prin care se caracterizează tipul de legătură chimică şi geometria moleculei.

Efectul interacției spin – spin şi deci structura de multiplet a unui semnal RMN se explică ținând seama de numărul combinațiilor posibile pentru numerele cuantice magnetice ale protonilor unei grupări.

De exemplu pentru srtuctura CH_3-CH_2- stările staționare ale protonilor sunt caracterizate prin funcțiile de undă α şi β conform tabelului 6.

Tabelul 6 Valori ale funcțiilor de undă

CH_2	mT*	CH_3	mT
αα	+1	αααα	+3/2
αβ βα	0	ααβ αβα βαα	+1/2
ββ	-1	αββ βαβ ββα	-1/2
		βββββ	-1/3

*mT: spinul total

Faptul că cei trei protoni ai grupei metil pot exista în patru stări diferite din punct de vedere magnetic interacția spin – spin determină separarea semnalului RMN al grupării metilen în patru benzi (quadruplet). La fel protonii grupei metilen, care pot exista în trei stări staționare vor determina în spectrul RMN al grupării metil scindarea semnalului în trei benzi (triplet).

În general:

- pentru protonii legați de un atom de carbon interacția spin-spin determină o scindare a semnalului (o multiplicitatea) de ordinul n+1, n fiind numărul de protoni vecini celor considerați (fig 40 a);
- interacția spin – spin nu se observă în cazul legăturilor C – heteroatom (fig 40 b)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- interacţia spin – spin scade cu distanţa (asemenea efectului inductiv) ceea ce înseamnă că valoarea constantei de cuplaj scade în acelaşi sens (fig 40 c);
- intensitatea semnalelor dintr-un multiplet se deduce din triunghiul lui Pascal (fig 41);
- constantele de cuplaj pentru protonii din nuleul aromatic sunt de ordinul: 8-9 Hz pentru protonii din orto; 2 – 3 Hz pentru protonii din meta şi 0 Hz pentru protonii din para (fig. 42);
- valoarea constantei de cuplaj este influenţată de stereochimia moleculei;
- cuplajul spin – spin între nuclee magnetic echivalente nu apare în spectrul RMN;

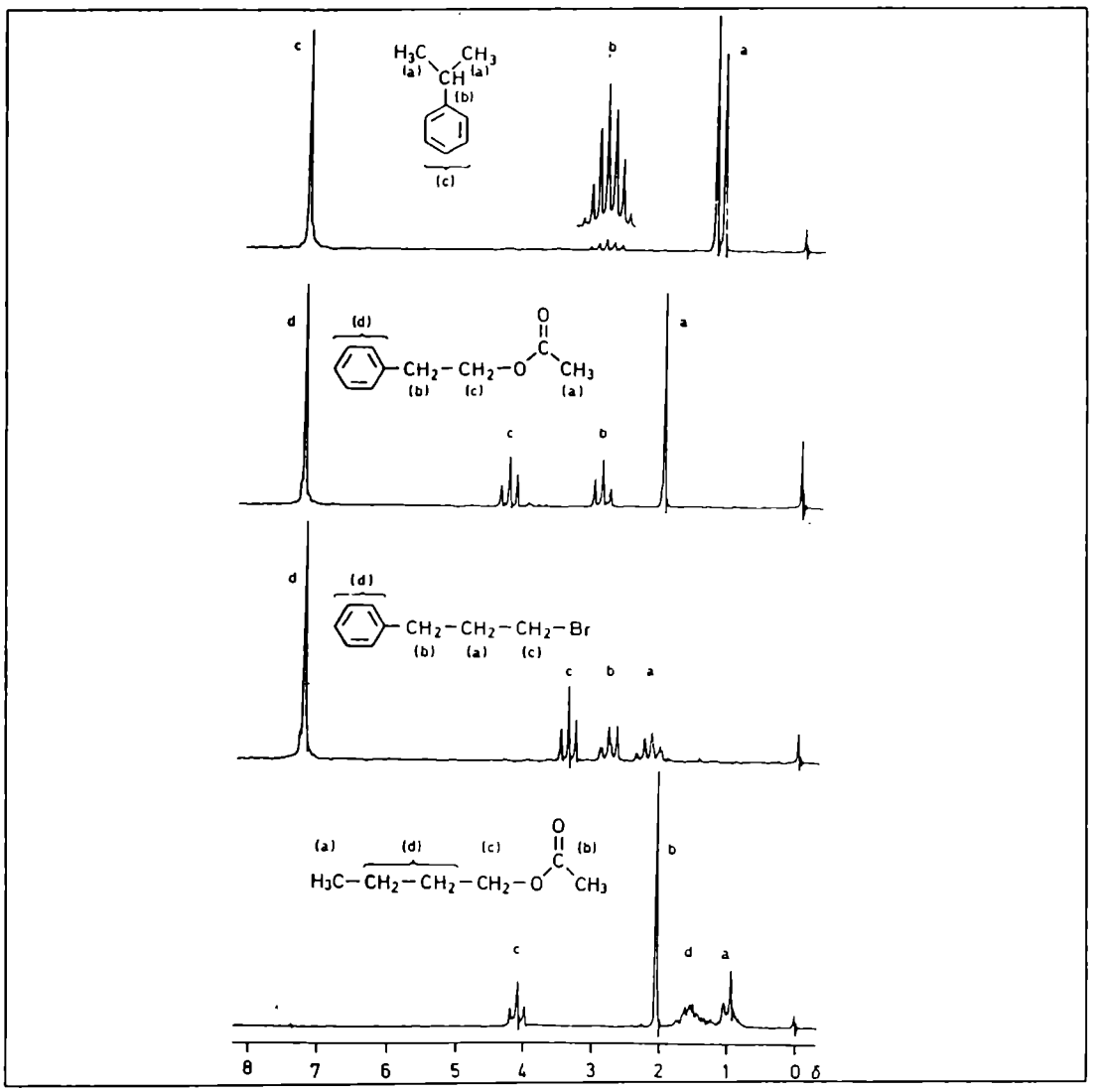


Fig. 40 Spectre RMN ^{1}H prin care se explică interacţia spin - spin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

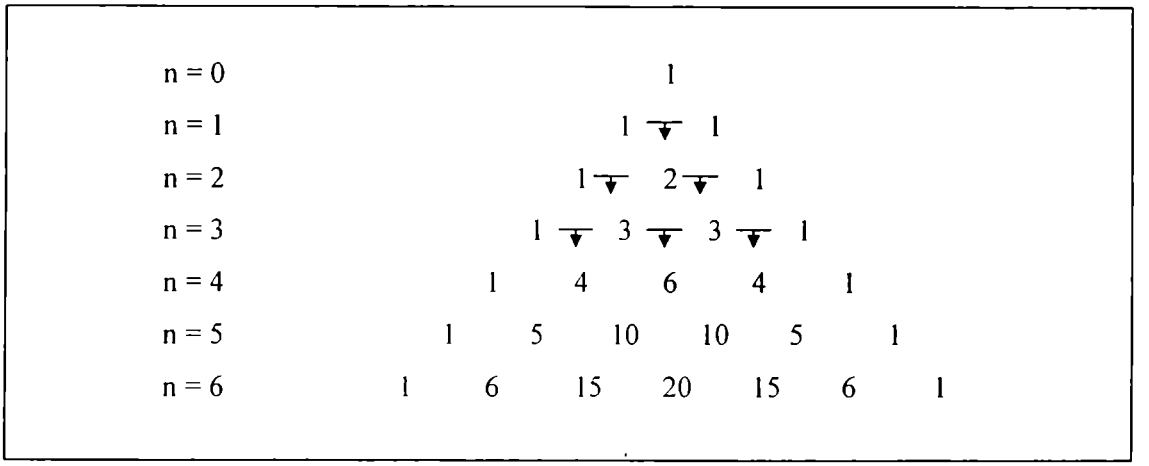


Fig. 41 Triunghiul lui Pascal

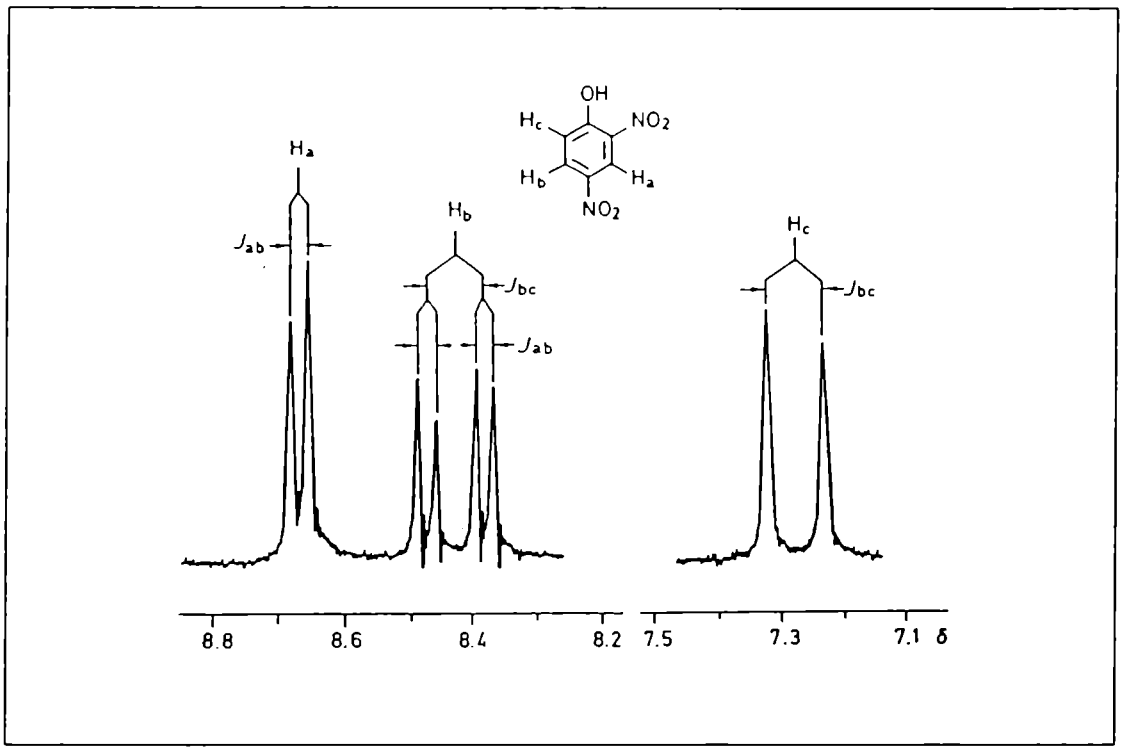


Fig. 42 Spetrul RMN 1H al 2,4 dinitrofenolului – valori ale constantelor de cuplaj pentru protonii nucleului aromatic sibstituit

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuplajul spin – spin concretizat prin valoarea constantei de cuplaj este foarte important pentru stabilirea structurii compuşilor, dar el complică uneori interpretarea spectrelor din cauza formei benzilor din semnalul RMN. Posibilitatea de a elimina experimental interacţia spin –spin este de o mare importanţă preactică, spectrometrele actuale permit o asemenea procedură prin programele cu care sunt livrate. Un exemplu de spectru obţinut prin aşa numita tehnică de dublă rezonanţă este prezentat în figura 43.

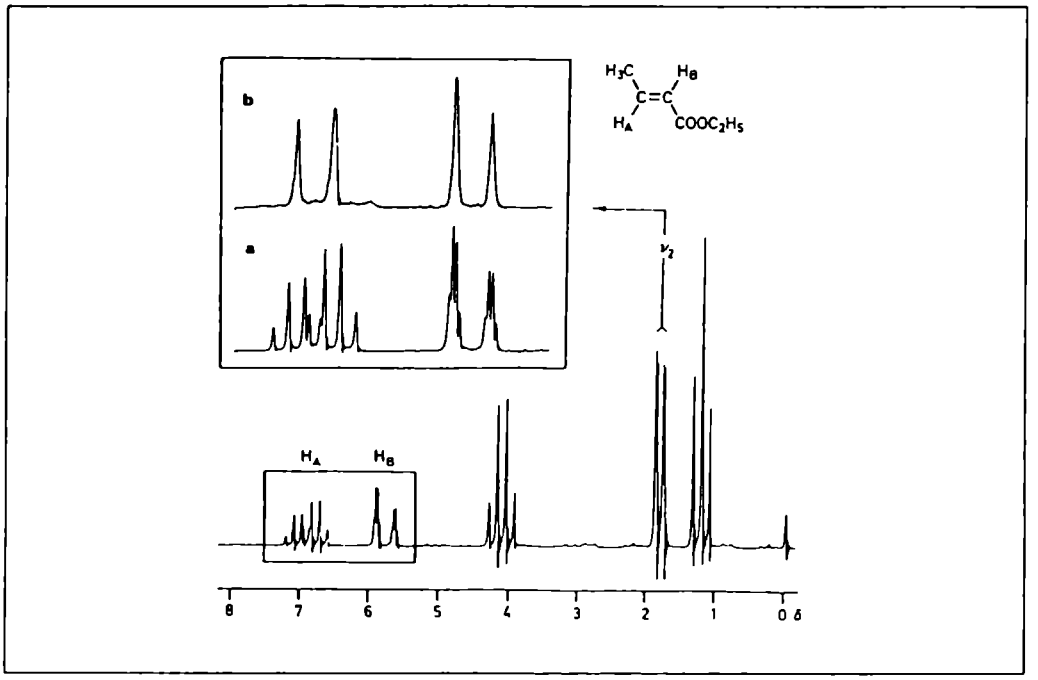


Fig. 43 Spectru obţinut prin aşa numita tehnică de dublă rezonanţă

În figura 44 sunt reunite câteva exemple de constante de cuplaj pentru compuşii organici. Din valorile constantelor de cuplaj prezentate în tabelul se observă că în general constanta de cuplaj are valori cuprinse înte 5 – 17 Hz.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

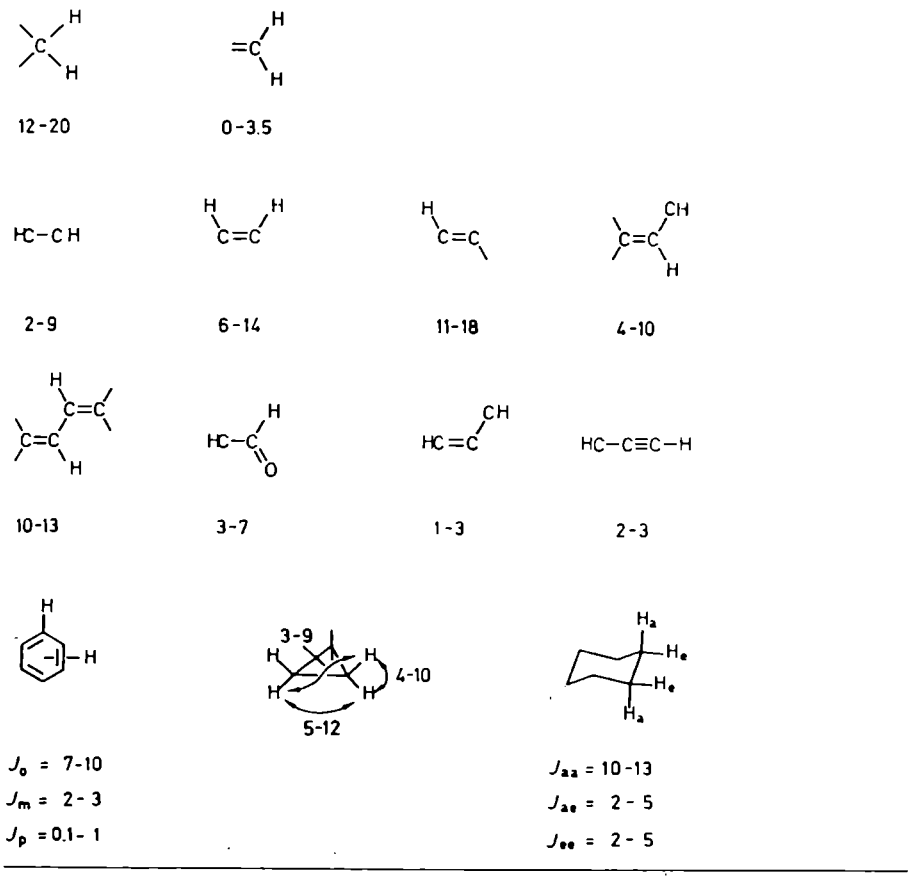


Fig. 44 Valori ale constantelor de cuplaj J_{H-H} exprimate în Hz în compuşii organici

Se observă că cele mai mari valori ale constantelor de cuplaj se întâlnesc în cazul protonilor situați în poziția trans în raport cu legătura dublă şi cele mai mici pentru protonii aceluiaşi atom de carbon hibridizat sp^2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.4 Integrarea semnalului de RMN

Semnalele în spectrele RMN au intensitate diferită în funcție de numărul protonilor care determină apariția acelui semnal. S-a stabilit experimental că aria semnalelor (valoara integralei) este o măsură a numărului de protoni cărora li se atibuie semnalul respectiv. Integratorul cu care este echipat aparatul RMN permite înregistrarea curbei sub formă de scară, prezentată în figura 24. Cunoscând valorea integralei corespunzătoare unui proton se poate stabili numărul de protoni din fiecare semnal.

Dacă se cunoaşte numărul de protoni din moleculă se procedează în felul următor: se măsoară valorea integralei, în cm, pentru fiecare semnal în parte. Se adună valorile obținute şi rezultatul se împarte la numărul de protoni din moleculă; se obține astfel valorea integralei pentru un proton. Se împarte apoi valorea fiecărei integrale la valoarea integralei corespunzătoare unui proton şi se determină astfel numărul de protoni din fiecare semnal. În general, raportul între valoarile integralelor furnizează un raport relativ între numărul de protoni din fiecare semnal (figura 45).

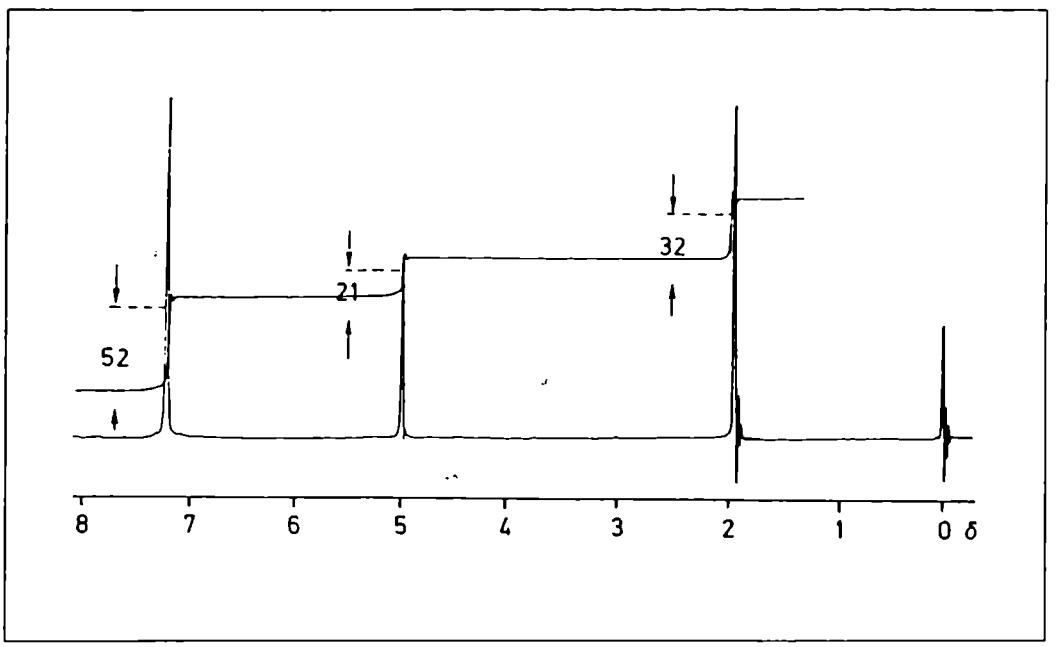


Fig. 45 Spectrul integrat – RMN ^{1}H al acetatului de etil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În chimia analitică, valoarea integralelor are o importanță decisivă atunci când trebuie să se stabilească compoziția unui amestec sau puritatea unui compus. În figura 46 este prezentat un spectru RMN pentru un amestec de toluen şi eter metil benzilic în raport molar de 1 : 1,491 (stabilit prin metode cromatografice). Prin integrarea celor două semnale ale grupării metil situate la 2,2 şi 3,2 ppm se obține un raport molar de 1 : 1,519 ± 0,030 (precizia în RMN fiind de 2 – 4%) ceea ce este în concordanță cu rezultatul obținut prin cromatografie.

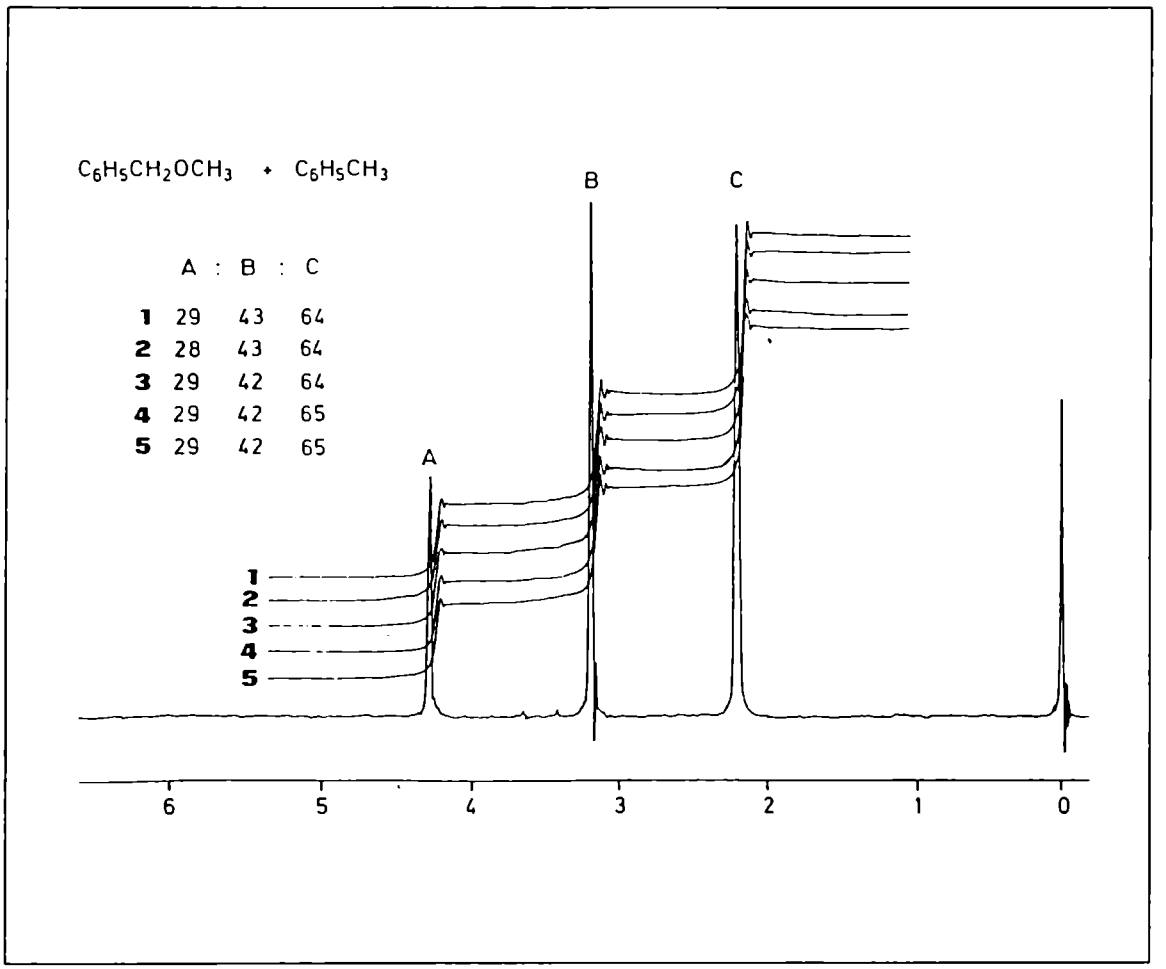


Fig. 46 Spectre RMN ^1H pentru un amestec de toluen şi eter metil benzilic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.5 Pregătirea probei pentru înregistrarea spectrelor RMN

Solvenții folosiți pentru înregistrarea spectrelor RMN nu conțin în molecula lor atomi de hidrogen. La ora actuală se folosesc solvenți deuterați dintre care cei mai folosiți sunt cloroformul deuterat, $CDCl_3$, dimetilsulfoxidul, DMSO, apa deuterată, D_2O şi acetona deuterată $(CD_3)_2CO$. În tabelul 7 sunt prezentați solvenții deuterați cei mai folosiți în RMN şi deplasările chimice specifice în spectrul RMN ^1H

Tabelul 7 Solvenții deuterați şi deplasările chimice specifice în spectrul RMN ^1H

Solvent deuterat	Formula chimică	Deplasare chimică (ppm)
Cloroform	$CDCl_3$	7,26
Dimetilsulfoxid – d_6	CD_3SOCD_3	2,50
Acetonă – d_6	$(CD_3)_2CO$	2,05
Diclorometan – d_8	CD_2Cl_2	5,31
Benzen – d_6	C_6D_6	6,90-8,50
Apă	D_2O	4,72

Probele sunt obținute prin dizolvarea compusului ce trebuie analizat în solventul deuterat corespunzător. Soluția obținută se tranferă în tuburi speciale confecționate din sticlă şi prevăzute cu dop. Tuburile pot fi simple – pentru înregistrarea spectrelor folosind fie standard intern, fie centrarea semnalului în raport cu semnalul solventului sau prevăzute cu capilare - pentru înregistrarea spectrelor folosind standard extern.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.6 Interpretarea spectrelor RMN

În interpretarea spectrelor RMN trebuie parcurse următoarele etape:

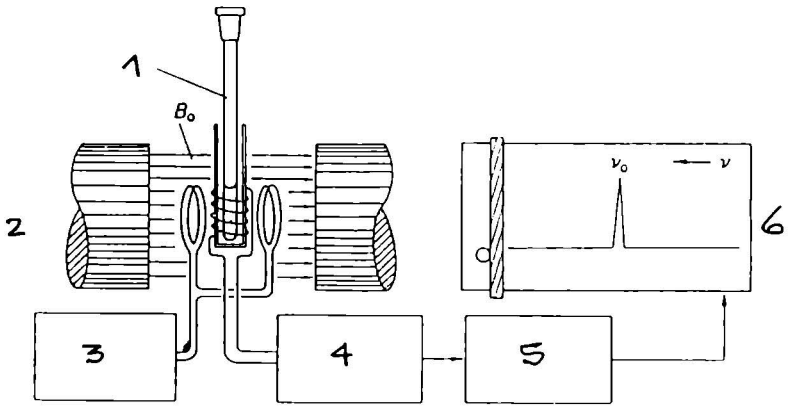
- identificarea semnalului TMS (standard intern) şi al solventului (vezi tabel 9);
- aflarea numărului de protoni pentru fiecare semnal: se măsoară valorea integralei, în cm, pentru fiecare semnal în parte. Se adună valorile obținute şi rezultatul se împarte la numărul de protoni din moleculă; se obține astfel valorea integralei pentru un proton. Se împarte apoi valorea fiecărei integrale la valorea integralei corespunzătoare unui proton şi se determină astfel numărul de protoni din fiecare semnal.
- din valorile deplasărilor chimice pentru fiecare semnal, prin consultarea tabelelor de deplasări chimice, (vezi anexă) se atribuie fiecare semnal unei grupări;
- din valorile constantei de cuplaj se stabileşte geometria moleculei sau poziția substituenților în cazul compuşilor aromatici.

Interpretarea spectrelor RMN este posibilă numai prin utilizarea corectă a datelor din tabelele de deplasări chimice.

V.7 Aparatura

Un spectrometru RMN este format din: magnet, emițător şi receptor, consolă (calculator PC integrat şi imprimantă). Reprezentarea schematică a unui spectrometru RMN este prezentată în figura 47 a şi b. În figura 48 a sunt prezentatate părțile componente ale unui magnet. Se observă că forma şi dimensiunile magnetului se schimbă pe măsură ce intensitatea câmpului magnetic folosit creşte (fig. 48 b,c şi d). De curând a fost lansat magnetul de 900 MHz prezentat în figura 49 (sursa imaginii: www.varian.com).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



1. tub RMN cu probă
2. magnet
3. emițător
4. receptor
5. amplificator
6. înregistrator

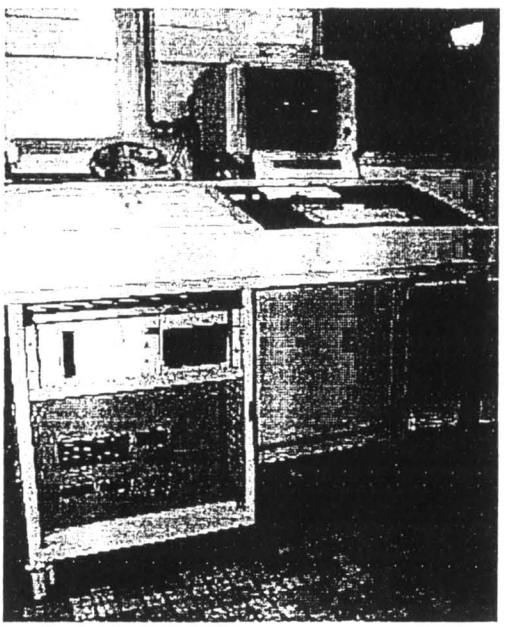
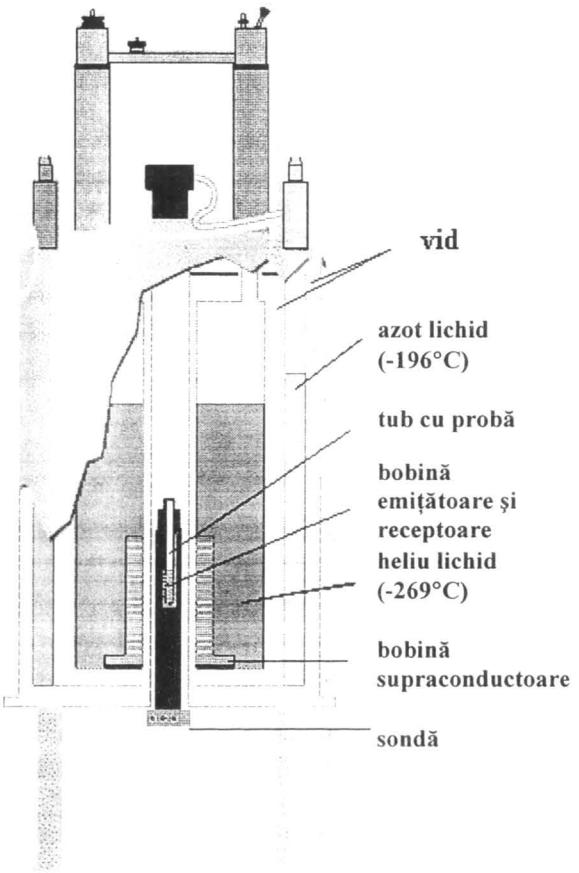
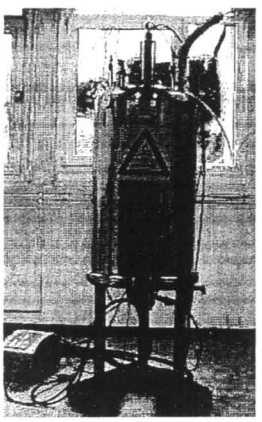
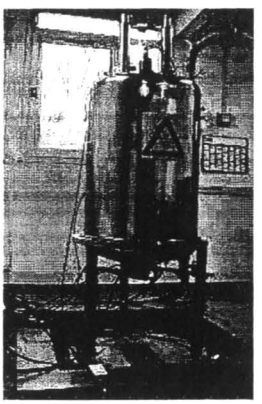


Fig. 47 a – Reprezentarea schematică a unui spectrometru RMN; b- consola unui spectrometru de 300 MHz – Universitatea Lille I – Franța (foto Marc Bria)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro







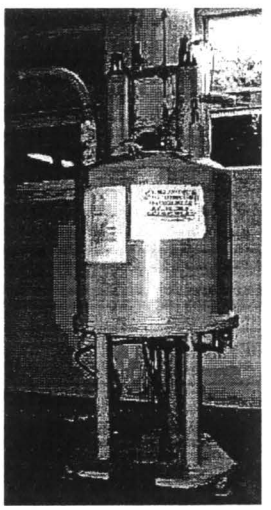


Fig. 48 a – Reprezentarea schematică a unui magnet RMN; b – magnet 100 MHz; c – magnet 300 MHz, d – magnet 400 MHz– Universitatea Lille I – Franța (foto Marc Bria)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

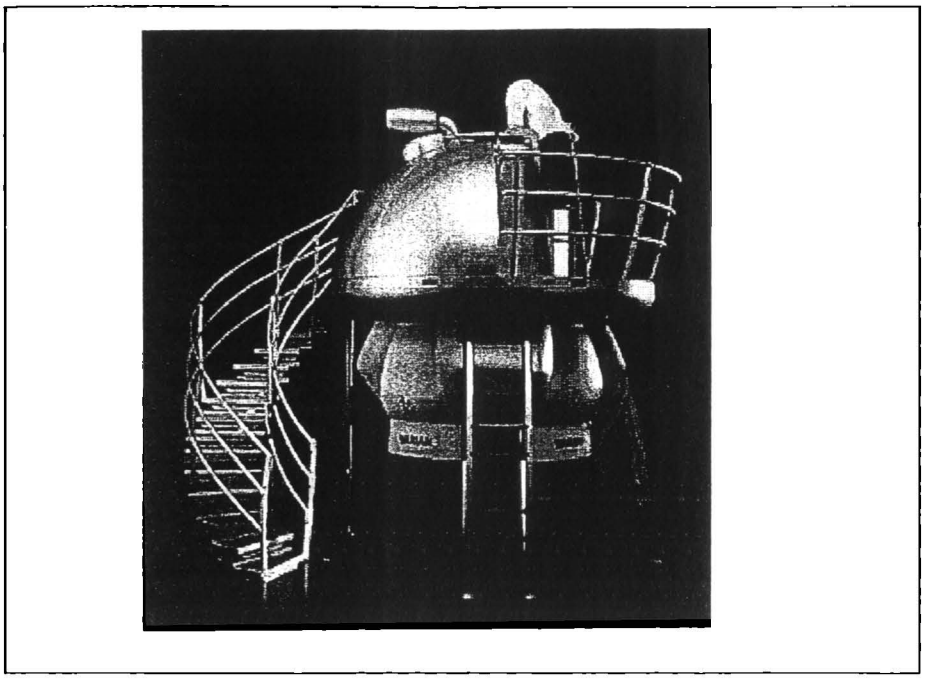


Fig. 49. Magnet 900 MHz (sursa imagine: www.varianinc.com)

Sensibilitatea metodei

În raport cu alte metode spectrometrice metoda RMN este puțin sensibilă, deorece există mici diferențe de energie între nivelul fundamental şi cel excitat. Creşterea sensibilității metodei este posibilă numai prin folosirea câmpurilor magnetice din ce îmn ce mai intense (fapt limitat în practică de progresel în domeniul tehnologiei materialelor). În general raportul semnal/zgomot se îmbunătăţeşte în favoarea semnalului de circa 60 de ori dacă spectrul este înregistrat cu un aparat de 100 MHz în loc de unul de 60 MHz, adică când intensitatea câmpului magnetic creşte de la 1,4 T la 2,3 T. Pentru un aparat de 400 MHz (9,2T) raportul semnal /zgomot este de 800/1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.8 Aplicații

În general compușii organici folosiți ca reactivi în chimia analitică conțin în moleculă cel puțin un nucleu aromatic. Poziția, multiplicitatea, intensitatea şi mai ales determinarea cu rigurozitate a constantelor de cuplaj în aceste cazuri sunt esențiale pentru stabilirea structurii reactivului sau a combinațiilor complexe pe care acesta le poate forma cu diferiți cationi metalici. Este motivul pentru care în continuare se vor discuta câteva exemple de compuşi organici crae conțin în moleculă nuclee aromatice substituite.

Exemplul 1 Spectrul RMN ^1H al 1- bromo 3 - hidroxi 4 - metoxi benzaldehidei

Spectrul RMN ^1H înregistrat cu un aparat RMN 300 MHz al 1- bromo 3 - hidroxi 4 - metoxi benzaldehidei este prezentat în figura 49. Se observă că spectrul are 6 tipuri de semnale situate la valori de deplasări chimice corespunzătoare tipurilor de protoni din moleculă precum şi solventului deuterat folosit. Semnalul situat la 7,25 ppm destul de intens este cel al cloroformului deuterat (vezi tabel 7) solventul folosit pentru acest compus. Valoarea integralelor, înregistrată în dreptul fiecărui semnal, arată că semnalul de la 4,00 ppm este determinat de 3 protoni, iar cele de la 6,90 ppm, 7,60 ppm şi 10,30 ppm sunt determinate de câte un proton fiecare. Din poziția în scala de deplasări chimice, prin confruntarea tabelelor de deplasări chimice se pot face următoarele atribuiri:

- semnalul de la 4,00 ppm corespunde protonilor din gruparea metoxi;
- semnalele de la 6,90 ppm şi 7,60 corespund protonilor din nucleul aromatic;
- semnalul de la 10,30 ppm corespunde protonului grupării carbonilice;
- semnalul de la 7,10 ppm corespunde grupării –OH.

Pentru a stabili dacă cei doi protoni din nucleul aromatic sunt în poziția orto se calculează constanta de cuplaj din valorile de deplasare chimică, exprimate în Hz, astfel:

- pentru protonul situat la 6,90 ppm: (2079,64-2071,09) Hz = 8,55 Hz;
- pentru protonul situat la 7,60 ppm: (2275,93 – 2267,38) = 8,55 Hz

Conform datelor din figura 44 valoarea de 8,55 Hz corespunde constantei de cuplaj J_{H-H} pentru protonii situați în poziția orto.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

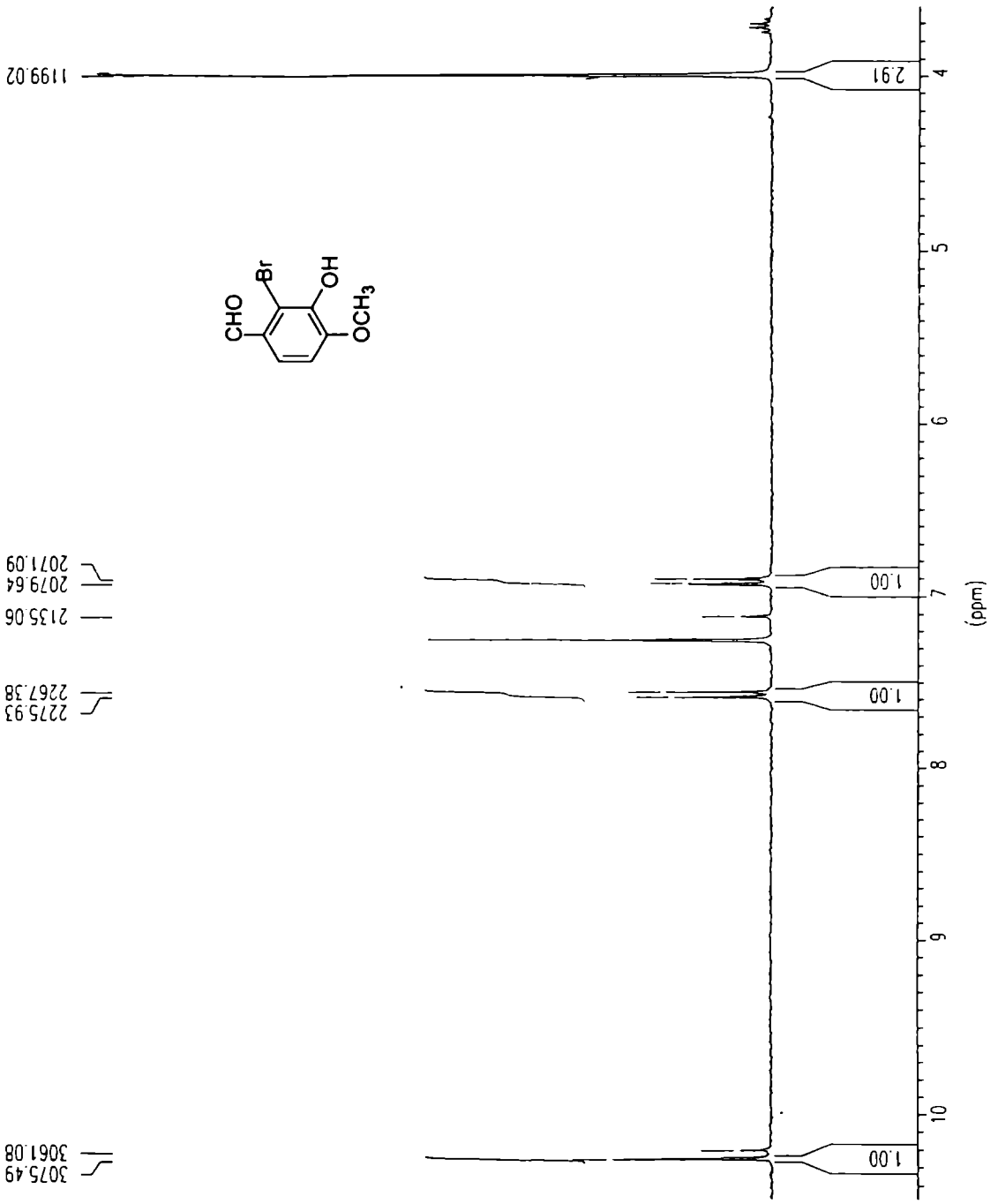


Fig. 49 Spectrul RMN 1H al 1- bromo 3 - hidroxi 4 - metoxi benzaldehidei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 2 Spectrul RMN ^1H al 1- bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei

Spectrul RMN ^1H înregistrat cu un aparat RMN 300 MHz al 1- bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei este prezentat în figura 50. Se observă că spectrul are 5 tipuri de semnale situate la valori de deplasări chimice corespunzătoare tipurilor de protoni din moleculă precum şi solventului deuterat folosit. Semnalul situat la 7,25 ppm destul de intens este cel al cloroformului deuterat (vezi tabel 7) solventul folosit pentru acest compus. Valoarea integralelor, înregistrată în dreptul fiecărui semnal, arată că cele 2 semnale de la ~ 4,00 ppm sunt determinate fiecare de câte 3 protoni, iar cele de la 6,90 ppm, 7,70 ppm şi 10,30 ppm sunt determinate de câte un proton fiecare. Din poziția în scala de deplasări chimice, prin confruntarea tabelelor de deplasări chimice se pot face următoarele atribuiri:

- semnalele de la ~ 4,00 ppm corespund protonilor din gruparile metoxi;
- semnalele de la 6,90 ppm şi 7,70 corespund protonilor din nucleul aromatic;
- semnalul de la 10,30 ppm corespunde protonului grupării carbonilice;

Pentru a stabili dacă cei doi protoni din nucleul aromatic sunt în poziția orto se calculează constanta de cuplaj din valorile de deplasare chimică, exprimate în Hz, astfel:

- pentru protonul situat la 6,90 ppm: (2090,87-2082,32) Hz = 8,55 Hz;
- pentru protonul situat la 7,70 ppm: (2325,73 – 2316,94) = 8,79 Hz

Conform datelor din figura 44 valoarile calculate pentru constanta de cuplaj J_{H-H} pentru protonii considerați confirmă situarea lor în poziția orto.

Comparând razultatul obținut pentru constanta de cuplaj calculată în exemplul 1 cu cea obținută în exemplul 2 se constată că există nu există diferențe între valorile obținute, ceea ce confirmă faptul că valoarea constantei de cuplaj este aceeaşi indiferent de tipul de substituenți.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

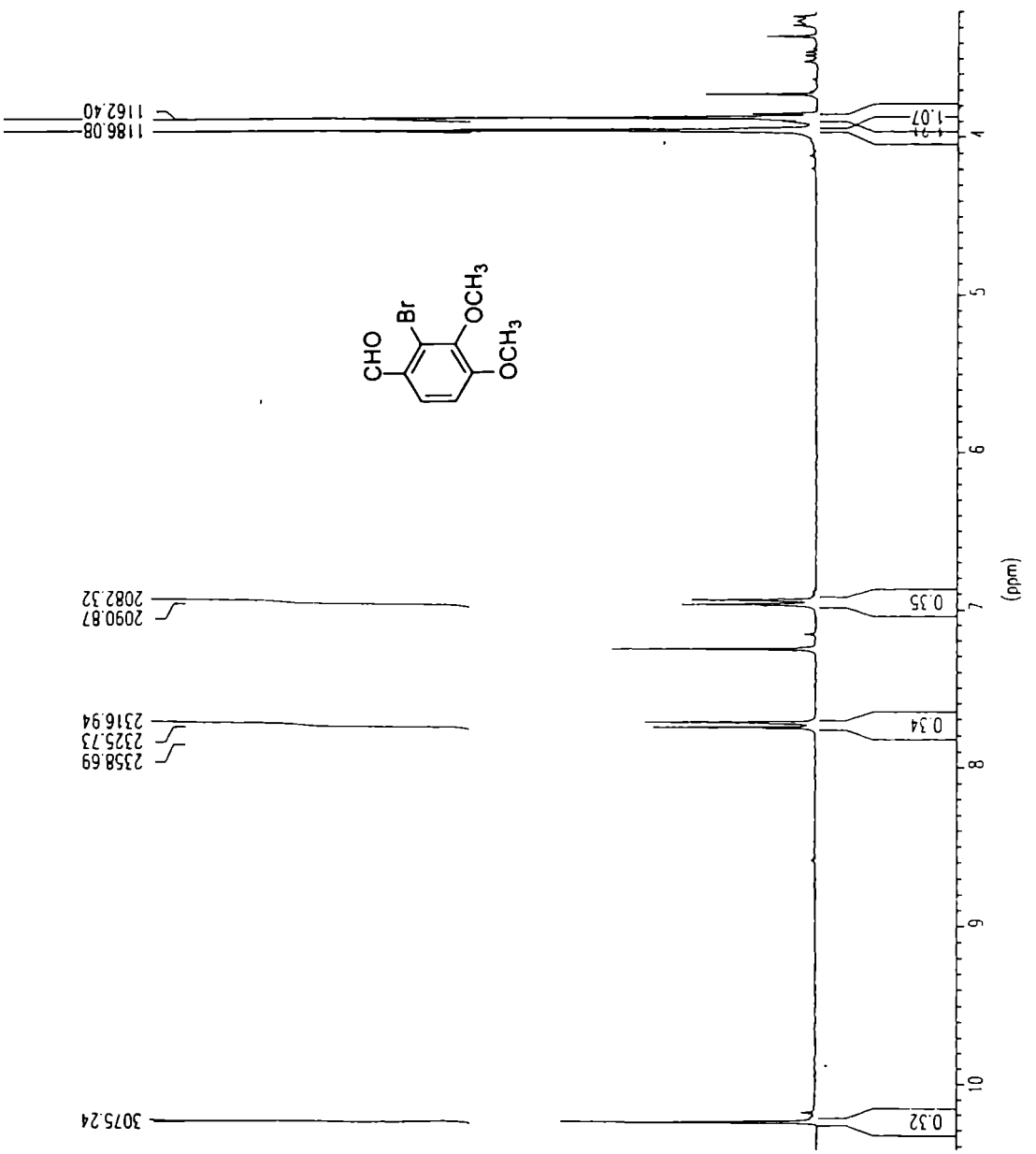


Fig. 50 Spectrul RMN 1H al 1- bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 3 Spectrul RMN ^1H al 6 - bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei

Spectrul RMN ^1H înregistrat cu un aparat RMN 300 MHz al 4- bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei este prezentat în figura 51. Se observă că spectrul are 5 tipuri de semnale situate la valori de deplasări chimice corespunzătoare tipurilor de protoni din moleculă precum şi solventului deuterat folosit. Semnalul situat la 7,20 ppm destul de intens este cel al cloroformului deuterat (vezi tabel 7) solventul folosit pentru acest compus. Valoarea integralelor, înregistrată în dreptul fiecărui semnal, arată că cele 2 semnale de la ~ 4,00 ppm sunt determinate fiecare de câte 3 protoni, iar cele de la 7,40 ppm, 7,65 ppm şi 9,90 ppm sunt determinate de câte un proton fiecare. Din poziţia în scala de deplasări chimice, prin confruntarea tabelelor de deplasări chimice se pot face următoarele atribuiri:

- semnalele de la ~ 4,00 ppm corespund protonilor din gruparile metoxi;
- semnalele de la 7,40 ppm şi 7,65 corespund protonilor din nucleul aromatic;
- semnalul de la 9,90 ppm corespunde protonului grupării carbonilice;

Pentru a stabili dacă cei doi protoni din nucleul aromatic sunt în poziţia meta se calculează constanta de cuplaj din valorile de deplasare chimică, exprimate în Hz, astfel:

- pentru protonul situat la 7,40 ppm: (2215,14 – 2213,67) Hz = 1,47 Hz;
- pentru protonul situat la 7,65 ppm: (2295,21 – 2293,75) = 1,46 Hz

Conform datelor din figura 44 valoarile calculate pentru constanta de cuplaj J_{H-H} pentru protonii consideraţi confirmă situarea lor în poziţia meta.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

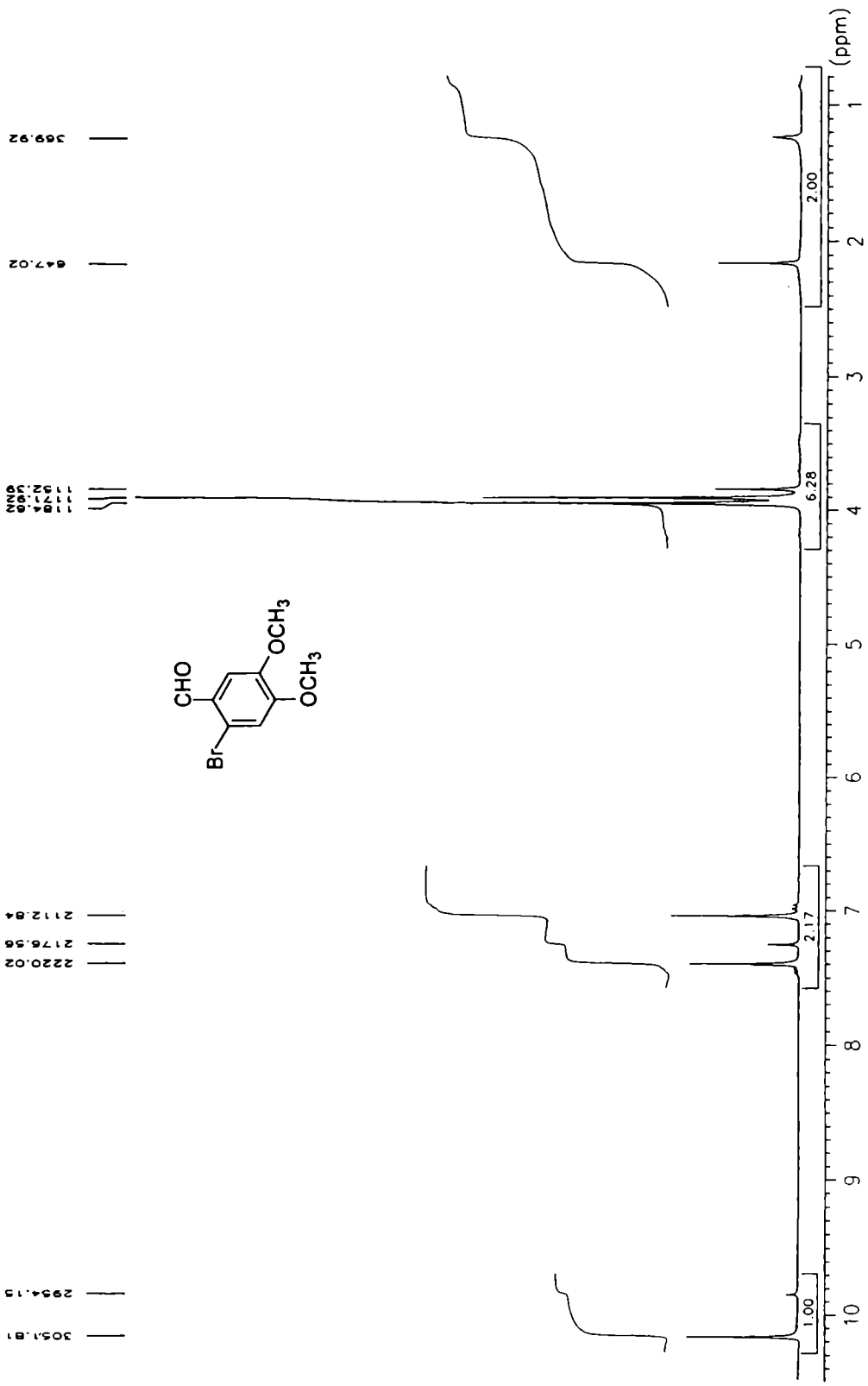


Fig. 51 Spectrul RMN 1H al 6- bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 4 Spectrul RMN ^1H al 5- bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei

Spectrul RMN ^1H înregistrat cu un aparat RMN 300 MHz al 5 - bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei este prezentat în figura 52. Se observă că spectrul are 5 tipuri de semnale situate la valori de deplasări chimice corespunzătoare tipurilor de protoni din moleculă precum şi solventului deuterat folosit. Semnalul situat la 7,25 ppm destul de intens este cel al cloroformului deuterat (vezi tabel 7) solventul folosit pentru acest compus. Valoarea integralelor, înregistrată în dreptul fiecărui semnal, arată că cele 2 semnale de la ~ 4,00 ppm sunt determinate fiecare de câte 3 protoni, iar cele de la 7,05 ppm, 7,40 ppm şi 10,20 ppm sunt determinate de câte un proton fiecare. Din poziția în scala de deplasări chimice, prin confruntarea tabelelor de deplasări chimice se pot face următoarele atribuiri:

- semnalele de la ~ 4,00 ppm corespund protonilor din gruparile metoxi;
- semnalele de la 7,05 ppm şi 7,40 corespund protonilor din nucleul aromatic;
- semnalul de la 10,20 ppm corespunde protonului grupării carbonilice;

Se observă din spectru că semnalele situate la 7,05 ppm şi 7,40 ppm sunt sub formă de singlet ceea ce înseamnă că nu există nici o interacție între cei doi protoni şi deci noțiunea de constantă de cuplaj nu se aplică. Altfel spus valoarea constantei de culaj între protonii situați în poziția para este zero. Conform datelor din figura 44 valoarea pentru constanta de cuplaj J_{H-H} pentru protonii considerați confirmă situarea lor în poziția para.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

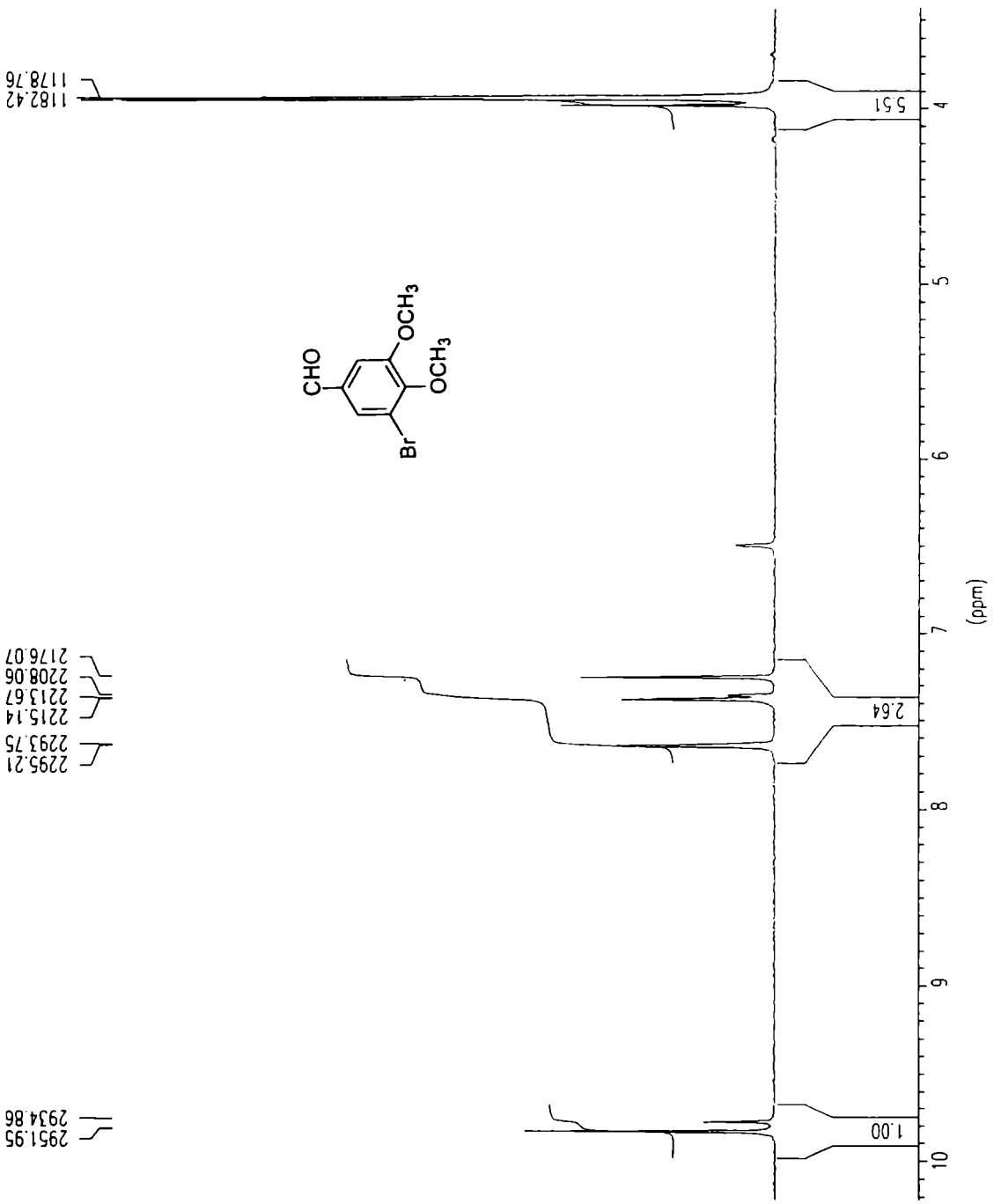


Fig. 52 Spectrul RMN 1H al 5- bromo 3,4 - dimetoxi benzaldehidei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 5 Spectrul RMN ^1H al 5 – formil – 8 – metoxi – 2,2 dimetilcromenului

Spectrul RMN ^1H înregistrat cu un aparat RMN 300 MHz al 5 – formil – 8 – metoxi – 2,2 dimetilcromenului este prezentat în figura 52. Se observă că spectrul are 7 tipuri de semnale situate la valori de deplasări chimice corespunzătoare tipurilor de protoni din moleculă precum şi solventului deuterat folosit. Semnalul situat la 7,25 ppm destul de intens este cel al cloroformului deuterat (vezi tabel 7) solventul folosit pentru acest compus. Valoarea integralelor, înregistrată în dreptul fiecărui semnal, arată că cele 2 semnale de la ~ 1,50 ppm sunt determinate fiecare de câte 3 protoni, semnalul de la ~ 4,00 ppm este determinat de trei protoni, iar cele de la 5,80 ppm, 6,90 ppm, 7,30 ppm, 7,45 ppm şi 10,00 ppm sunt determinate de câte un proton fiecare. Din poziția în scala de deplasări chimice, prin confruntarea tabelelor de deplasări chimice se pot face următoarele atribuiri:

- semnalele de la ~ 1,50 ppm corespund protonilor din gruparile metil;
- semnalulde la ~ 4,00 ppm corespunde protonilor din gruparea metoxi;
- semnalele de la 5,80 ppm şi 7,45 ppm corespund protonilor din gruparea cromen;
- semnalele de la 6,90 ppm şi 7,30 ppm corespund protonilor din nucleul aromatic;
- semnalul de la 9,90 ppm corespunde protonului grupării carbonilice;

Pentru a stabili dacă semnalele au fost corect atribuite se calculează constanta de cuplaj din valorile de deplasare chimică, exprimate în Hz, astfel:

- pentru protonii situați la 5,80 ppm şi 7,45 ppm: (1748,35 – 1738,23) Hz = 10,12 Hz, respectiv (2239,39 – 2229,28) Hz = 10,11 Hz. Aceste valori sunt specifice constantei de cuplaj pentru protonii legați de atomi implicați în legătură dublă.
- pentru protonii situați la 6,90 ppm şi 7,30 ppm: (2067,12 – 2058,64) Hz = 8,48 Hz, respectiv (2196,82 – 2188,33) Hz = 8,49 Hz. Aceste valori sunt specifice constantei de cuplaj pentru protonii din nucleul aromatic situați în poziția orto.

În general un spectru RMN ^1H se poate descrie fără a fi necesară prezentarea imaginii. Astfel, pentru compusul analizat se poate scrie: **RMN ^1H ($CDCl_3$)** 1,50 ppm (s, 6 H -2x CH_3); 3,90 ppm (s, 3 H - OCH_3); 5,80 ppm (d, 1H, ^3J = 10,13 Hz); 6,90 ppm (d, $1H_{arom}$ ^3J = 8,49 Hz); 7,30 ppm (d, $1H_{arom}$ ^3J= 8,49 Hz); 7,45 ppm (d, 1H ^3J= 10,14 Hz); 9,90 ppm (s, 1H - CHO). Această scriere este utilă mai ales în economia impusă de redactarea articolelor ştiințifice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

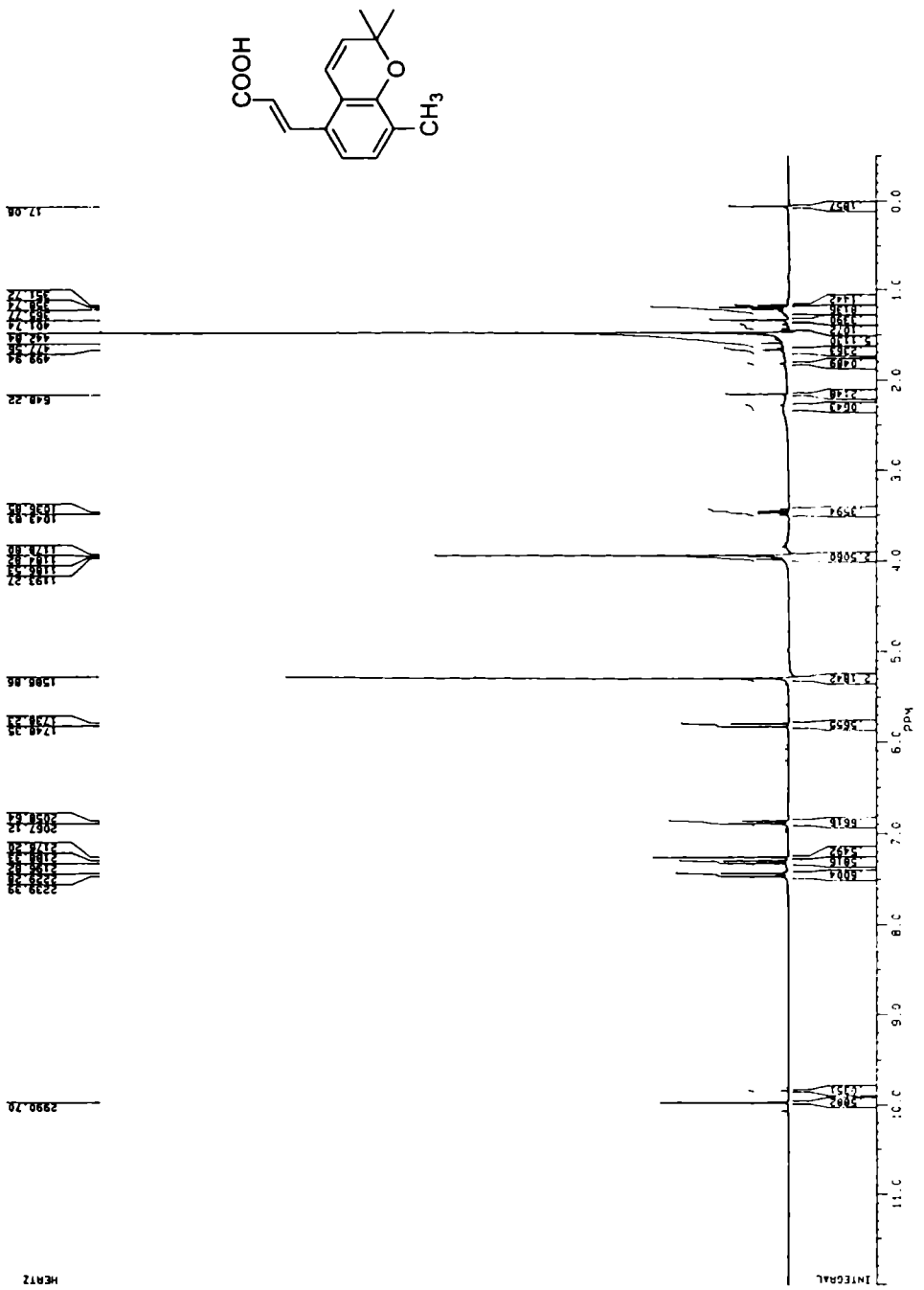


Fig. 53 Spectrul RMN 1H al 5 – formil – 8 – metoxi – 2,2 dimetilcromenului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.9 Spectrometria RMN ^{13}C

Dintre cei doi izotopi ai atomului de carbon numai izotopul ^{13}C are un moment magnet şi un spin egal cu 1/2. Din păcate, abundenţa relativă a acestui izotop este de numai 1,100 % ceea ce face ca momentul magnetic al nucleului ^{13}C să fie de 4 ori mai mic decât al protonului. În aceste condiţii sensibilitatea metodei RMN ^{13}C este mult mai mică în comparaţie cu cea a RMN ^{1}H. Dar abundenţa naturală a izotopului ^{13}C are şi avantajul că spectrele obţinute sunt mult mai simple şi mai uşor de interpretat întrucât nu se poate vorbi de o constantă de cuplaj spin – spin $^{13}C - ^{13}C$.

Primele spectre RMN înregistrate pe aparate care lucrau la frecvenţă joasă (la începuturile anilor 60) au fost puţin explotabile din cauza câmpului magnetic puţin intens. În aceste condiţii pentru ca semnalul rapot/zgomot să fie în favoarea semnalului se foloseau tuburi cu volum mare şi probe marcate cu izotopul ^{13}C. Ulterior, o dată cu dezvoltarea posibilităţii de a mări timpul de achiziţie a spectrelor tehnica RMN ^{13}C a început să fie utilizată curent în laboratoarele de analiză. Spectrometrele RMN – FT dau posibilitatea achiziţionării unui număr foarte mare de spectre într-un timp relativ scurt chiar folosind probe de concentraţie foarte mică.

Această metodă a devenit foarte utilizată mai ales că un spectru RMN de ^{13}C dă mai multe informaţii directe asupra structurii moleculei decât un spectru RMN ^{1}H. Tehnica este tot mai mult folosită pentru stabilirea structurii compuşilor organici de sinteză sau naturali, a polimerilor naturali şi sintetici şi a combinaţiilor complexe. În domeniul compuşilor cu importanţă biologică s-a ajuns astăzi să se cunoască cu precizie modelul semnalelor RMN ^{13}C caracteristice, care pot servi ca o amprentă digitală la identificarea substanţei studiate.

Cele două tehnici RMN ^{1}H şi RMN ^{13}C, deşi diferite în ceea ce priveşte alura şi interpretarea spectrelor se completează reciproc, fiind la fel de importante în stabilirea structurii compuşilor, chiar dacă RMN ^{1}H rămâne totuşi tehnica cel mai des folosită.

V.9-1 Spectre RMN 13C

Spectrele de RMN 13C sunt înregistrate exclusiv prin tehnica RMN – FT. Pentru a mări intensitatea semnalelor se foloseşte decuplajul ^{1}H cu bandă largă. Acest experiment are la bază efectul Overhauser nuclear. Acest efect permite observarea într-un sistem caracterizat printr-un spin nuclear şi un spin electronic a unei creşteri a intensităţii de rezonanţă nucleară

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

când simultan se saturează rezonanța electronică cu un câmp de înaltă frecvență. În cazul spectrelor RMN ^{13}C se observă o creştere a intensității de până la 200%.

Alura spectrelor RMN ^{13}C este mult mai simplă ceea ce face ca şi interpretarea lor să fie foarte uşor de realizat deorece frevența semnalelor este dată direct de calculator.

Un spectru RMN ^{13}C este format din semnale care apar practic sub formă de linii obținute în urma unui experiment posibil prin intermediul unui program integrat în calculatorul aparatului. Programul de calcul prelucrează semnalul prin procedura numită *decuplare* astfel încât în spectru să nu mai apară influența cuplajului de spin C-H. Astfel în spectrul RMN ^{13}C semnalele nu mai au arie şi nu se mai poate vorbi de multiplicitatea lor, ceea ce simplifică mult interpretarea. În fig.54 este prezentat un spectru RMN ^{13}C obținut fără prelucrare prin decuplare şi un spectru decuplat. Astăzi toate spectrele RMN ^{13}C înregistrate sunt spectre obținute prin tehnica decuplării.

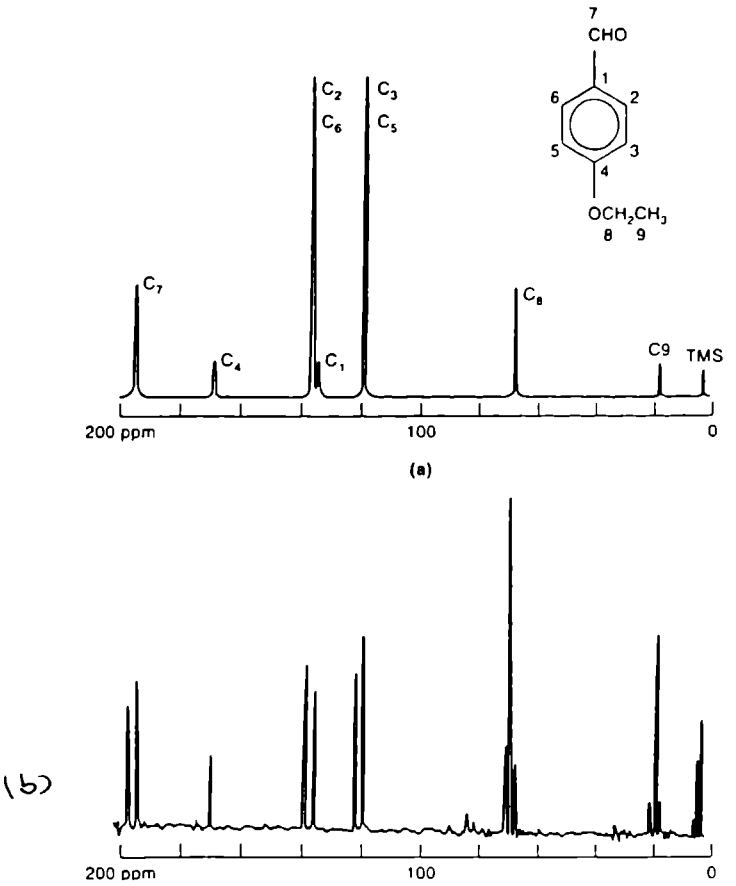


Fig. 54 Spectrul de ^{13}C al p-etoxibenzaldehidei a – decuplat, b- spectru nedecuplat

Scala de deplasări chimice este cuprinsă între 0 – 250 ppm (fig 55). Ca standard intern se foloseşte tetrametil silanul, solvenții fiind de ademenea deuterați.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

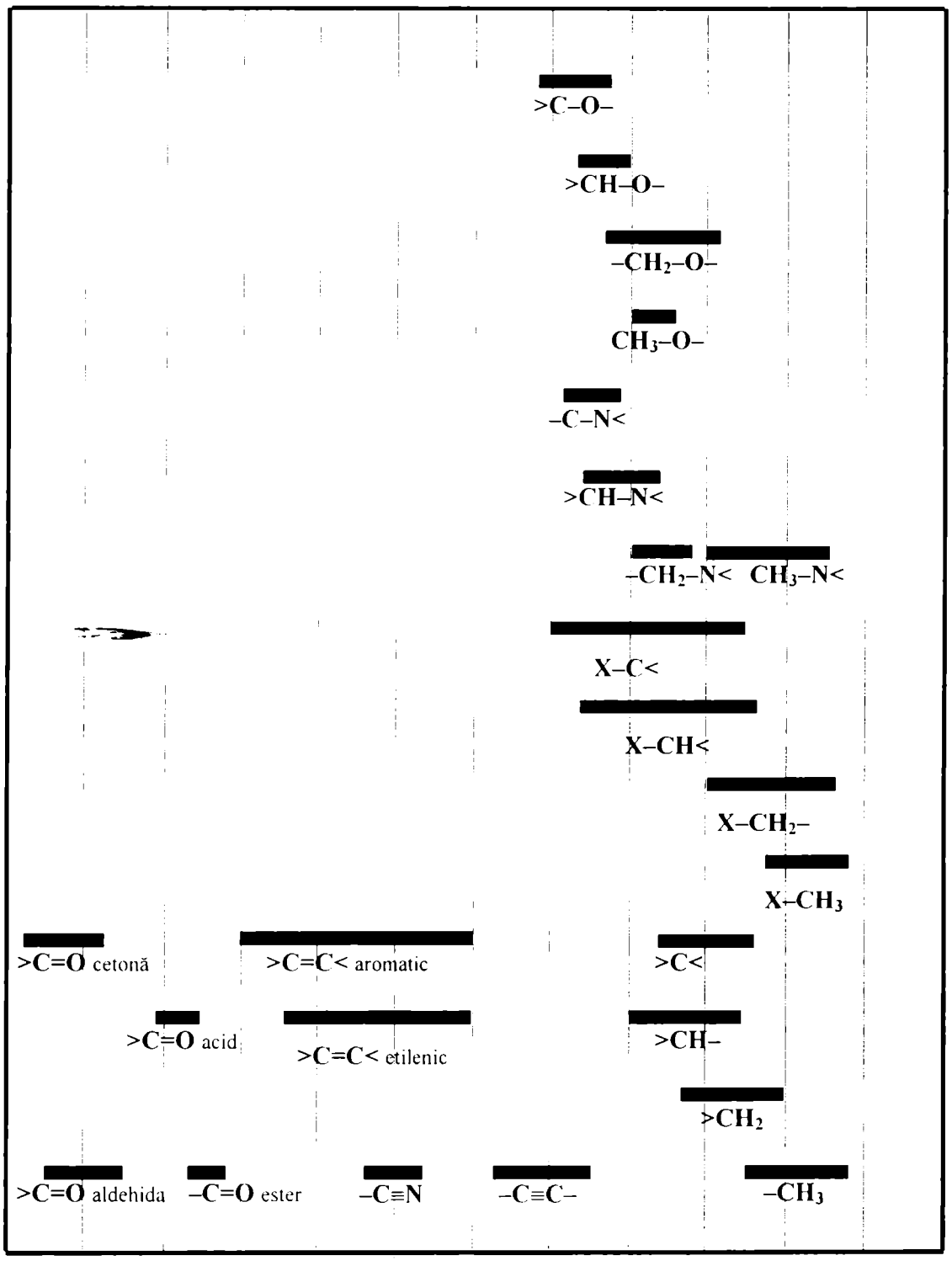


Fig. 55 Scala de deplasări chimice pentru spectrele ^{13}C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.10 Aplicații RMN ^{13}C

Exemplul 1 Spectrul RMN ^{13}C al dipropilaminei

În figura 56 este prezentat spectrul RMN ^{13}C al dipropilaminei. Molecula fiind simetrică spectrul este format din trei tipuri de semnale corespunzătoare atomilor de carbon alifatici, hibridizați sp^3. Atribuirea semnalelor se face ținând seama de scala de deplasări chimice.

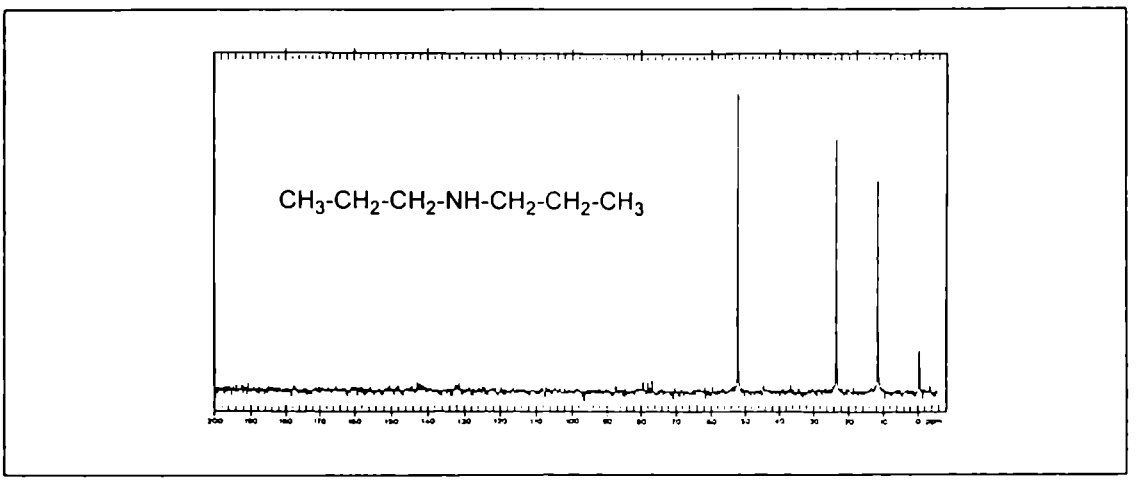


Fig. 56 spectrul RMN ^{13}C al dipropilaminei

Exemplul 2 Spectrul RMN ^{13}C al esterului dialilic al acidului oxalic

În figura 57 este prezentat spectrul RMN ^{13}C al esterului dialilic al acidului oxalic. Molecula fiind simetrică spectrul este format din patru tipuri de semnale corespunzătoare atomilor de carbon alifatici hibridizați sp^3 și sp^2. Atribuirea semnalelor se face ținând seama de scala de deplasări chimice.

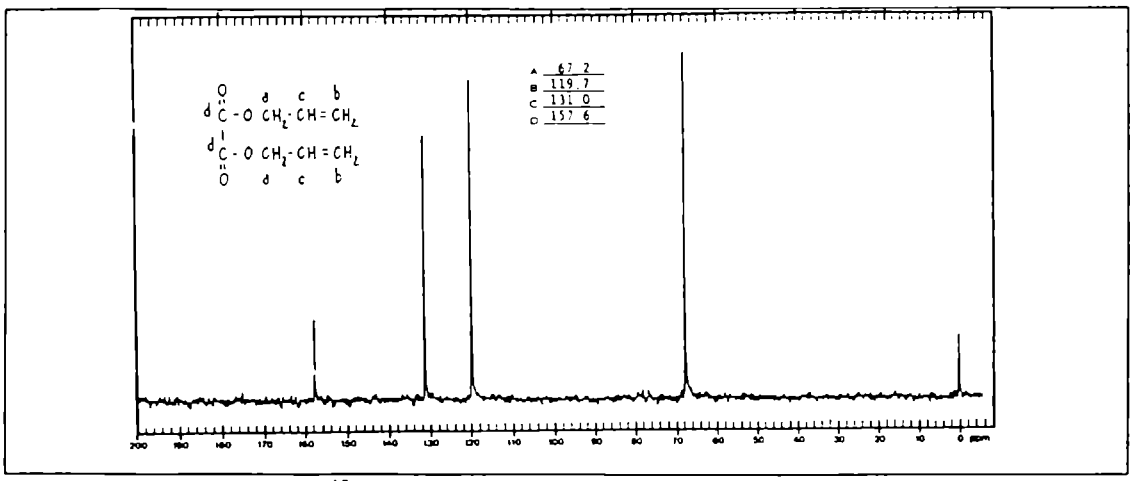


Fig. 57 Spectrul RMN ^{13}C al esterului dialilic al acidului oxalic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 3 Spectrul RMN ^{13}C al benzenului

În figura 58 este prezentat spectrul RMN ^{13}C al benzenului. Molecula fiind simetrică spectrul este format dintr-un singur tip de semnal corespunzător atomilor de carbon aromatici. Atribuirea semnalelor se face ținând seama de scala de deplasări chimice.

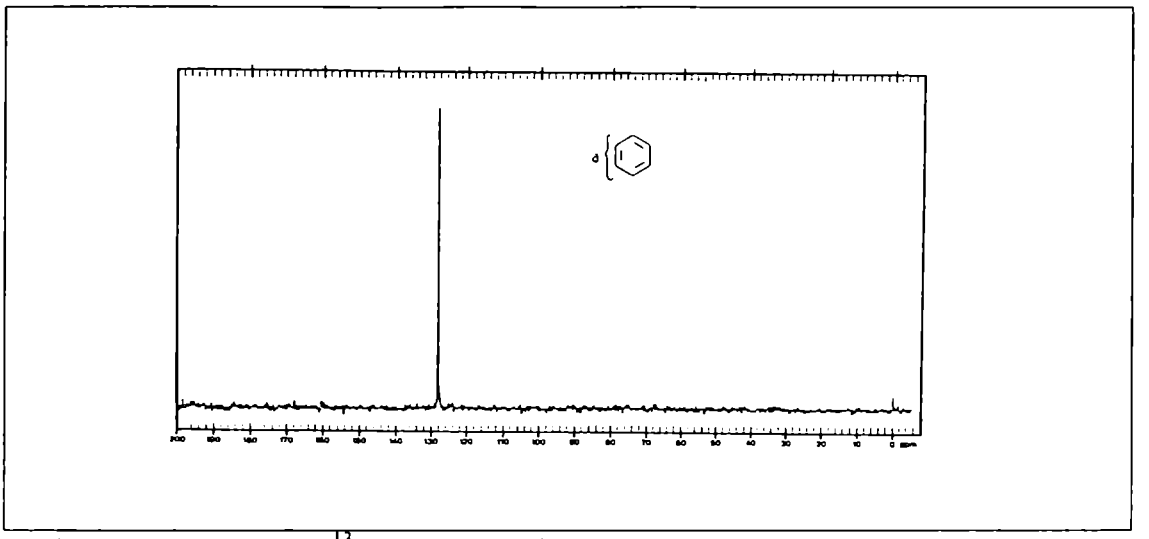


Fig. 58 Spectrul RMN ^{13}C al benzenului

Exemplul 4 Spectrul RMN ^{13}C al p diclorobenzenului

În figura 59 este prezentat spectrul RMN ^{13}C al p diclorobenzenului. Molecula fiind simetrică spectrul este format din două tipuri de semnale corespunzătoare atomilor de carbon aromatici nesubstituiți şi celor substituiți cu Cl. Atribuirea semnalelor se face ținând seama de scala de deplasări chimice.

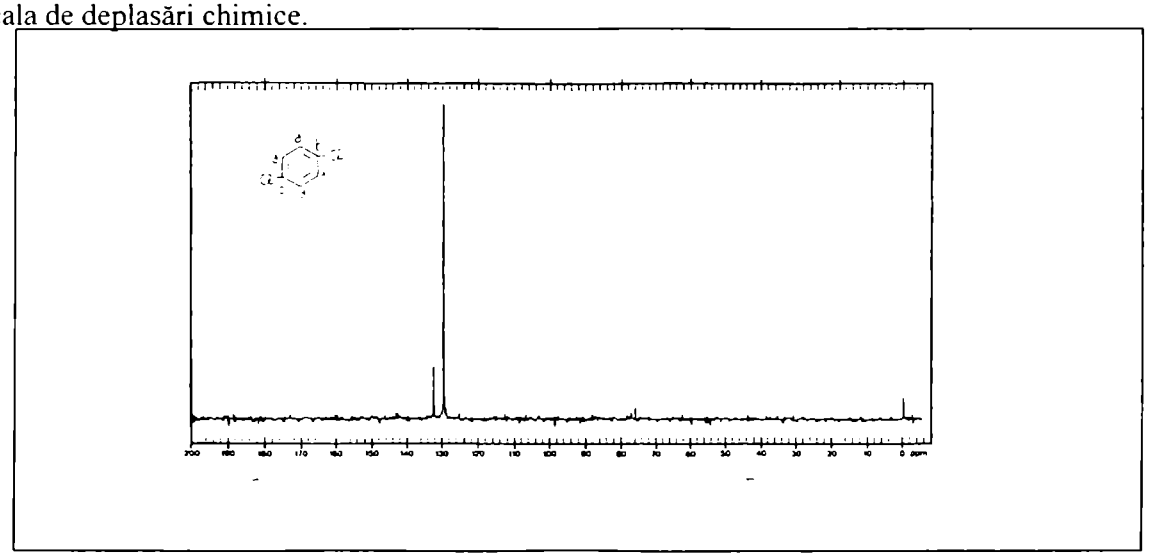


Fig. 59 Spectrul RMN ^{13}C al paradiclorobenzenului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 5 Spectrul RMN ^{13}C al fenolului

În figura 60 este prezentat spectrul RMN ^{13}C al fenolului. Molecula fiind asimetrică spectrul este format din diferite tipuri de semnale corespunzătoare atomilor de carbon aromatici nesubstituiți situați în pozițiile o, m respectiv p în raport cu gruparea –OH precum și celui substituit cu –OH. Atribuirea semnalelor se face ținând seama de scala de deplasări chimice.

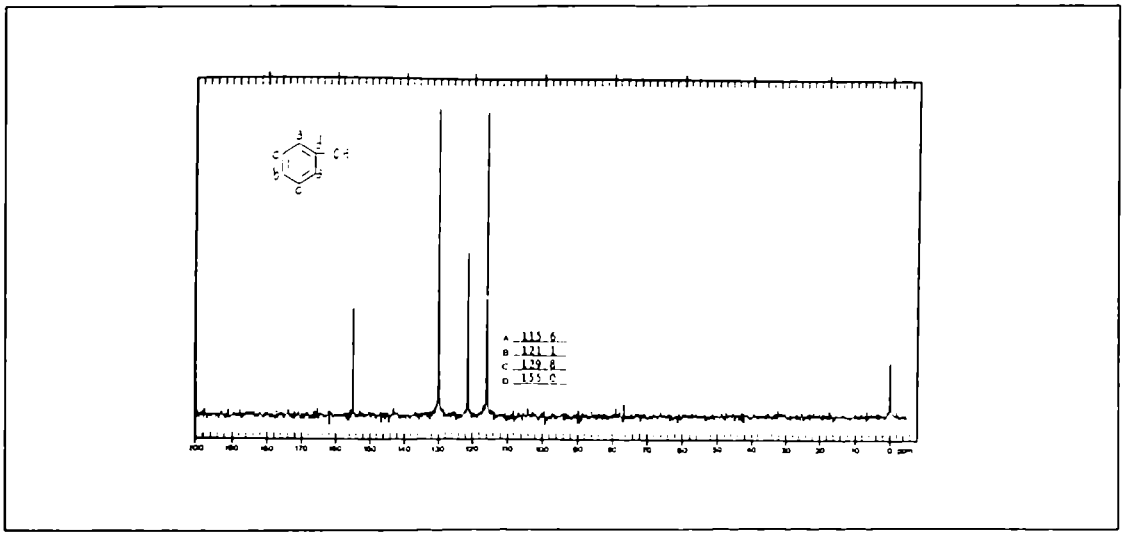


Fig. 60 Spectrul RMN ^{13}C al fenolului

Exemplul 6 Spectrul RMN ^{13}C al 3 picolinei

În figura 61 este prezentat spectrul RMN ^{13}C al picolinei. Molecula fiind asimetrică spectrul este format din diferite tipuri de semnale corespunzătoare atomilor de carbon aromatici situați în pozițiile o, m respectiv p în raport cu gruparea $-CH_3$ și celor substituiți cu $-CH_3$. Atribuirea semnalelor se face ținând seama de scala de deplasări chimice.

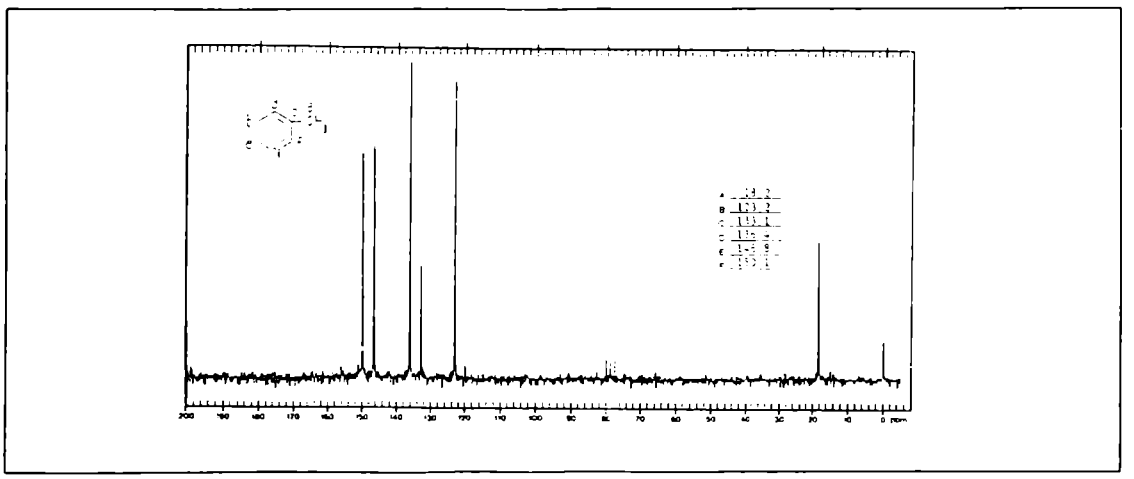


Fig. 61 Spectrul RMN ^{13}C al 3 picolinei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V. 11 RMN BIDIMENSIONAL

Structura tot mai complexă a moleculelor devenea tot mai greu de elucidat folosind tehnicile clasice de RMN de proton şi de carbon, chiar dacă intensitatea câmpului magnetic folosit a crescut în numai câțiva ani de de ori. Limitată de posibilitățile tehnologice spectrometria de rezonanță magnetică nucleară a început să se dezvoltete cu ajutorul tehnologiei informatice. S-au elaborat prin aceste tehnologii noi experimente RMN şi s-au pus bazele unor metode de prelucrare a semnalului prin care se obțin atât spectre monodimensionale dar şi bidimensionale. Spectrometria RMN bidimensională este o tehnică RMN-FT care presupune următoarele secvențe temporale: preparare, evoluție şi detecție. În unele experimente se mai adugă o secvență înintea celei de detecție şi anume un timp de amestecare.

- *Timpul de preparare*: pe durata acestei secvențe molecula este pregătită pentru experimentul RMN prin aplicarea unei proceduri de decuplare sau prin crearea unei magnetizări transversale prin aplicare unui impuls transversal. Pe durata acestei secvențe sistemul de nuclee este pregătit astfel încât la sfârşitul celor trei (sau patru) secvențe nucleele excitate să revină la starea de echilibru.
- *Timpul de evoluție*: sistemul evoluează sub influența diferiților factori, fiecare spin având o frecvență caracteristică în funcție de cuplajul scalar.
- *Timpul de amestecare*: este necesar pentru a putea corela frecvențe diferite
- *Timpul de detecție*: achiziția semnalului modulat are loc pe perioada secvenței de detecție.

Secvența prezentată în figura 61 nu repezintă un experiment de RMN bidimensional ci doar o imagine a succesiunilor logice necesare unui asemenea experiment.

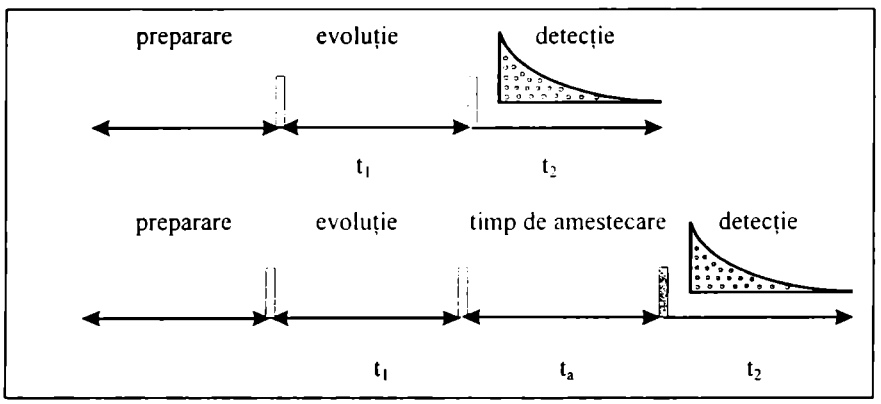


Fig. 61 Imagine a succesiunilor logice necesare unui experiment RMN bidimensional

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.11-1 Spectre RMN bidimensionale

Ideea lui Jeener de a mări în mod regulat durata timpului de evoluție a permis obținerea unui semnal RMN ca o colecție de semnale. Scăderea liberă a inducției (FID) nu este diferită față de un experiment clasic decât prin durata secvenței de evoluție, care este reprezentată cu ajutorul unei matrice $s(t_1, t_2)$, în care t_1 este diferența de timp dintre primul şi al doilea impuls. O a doua transformată Fourier în raport cu t_2 are ca rezultat obținerea unui spectru bidimensional (fig. 62).

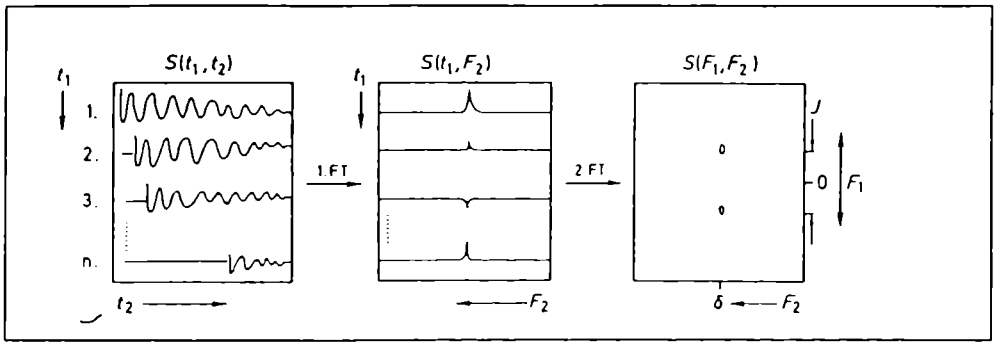


Fig. 62 Obținerea spectrelor RMN bidimensionale

Se pot înregistra spectre RMN bidimensionale proton – proton şi proton – carbon. Secvențele RMN 2D cel mai des întâlnite şi informațiile pe care le furnizează sunt prezentate în tabelul 8.

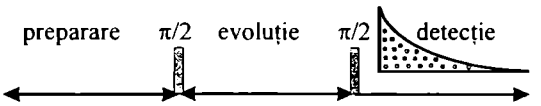
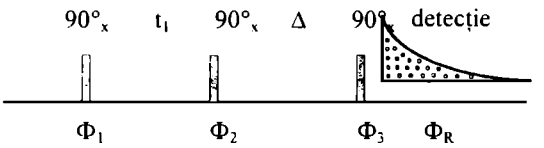
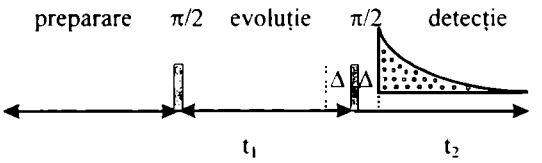
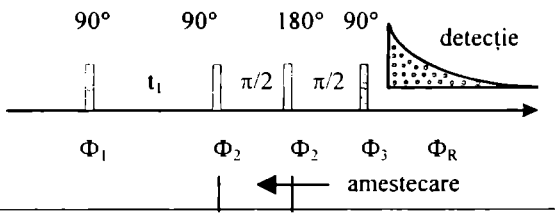
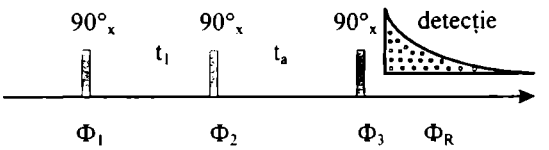
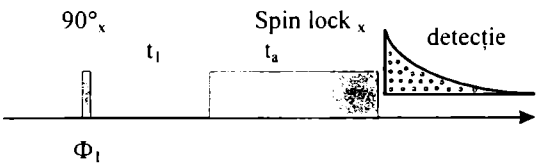
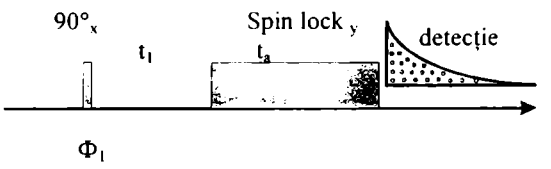
Tabelul 8 Secvențele RMN 2D

Acronim secvență	Denumire secvență	Informații furnizate
COSY	**CO**rrelation Spectroscop**Y**	alternativă la experimentele de decuplare homonucleară
NOESY	**N**uclear **O**verhauser **E**ffect Spectroscop**Y**	
XCORFE	**X** nucleus proton **COR**relation with **F**ixed **E**volution time	semnal de corelare ce provine din cuplajul direct
HOESY		
INADEQUATE	**I**ncredible **N**atural **A**bundance Doubl**E** **QUA**ntum **T**ransfer **E**xperiment	facilitează măsurarea constantei de cuplaj ^{13}C-^{13}C
TOCSY		arăta un cuplaj scalar
ROESY		determinarea structurii moleculelor mari

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

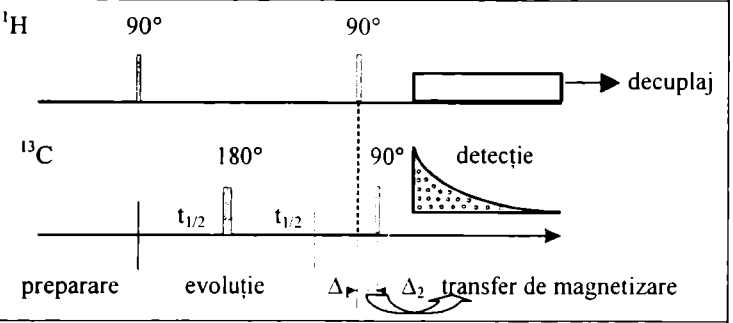
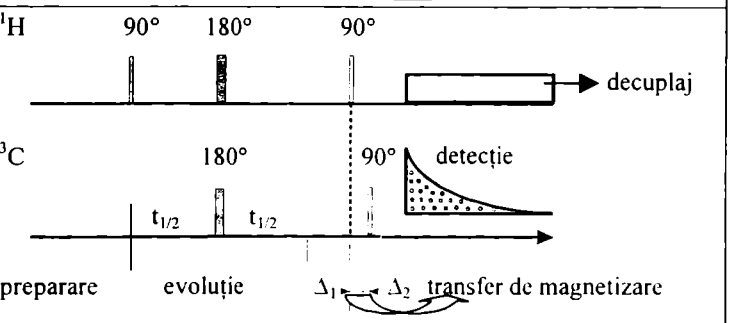
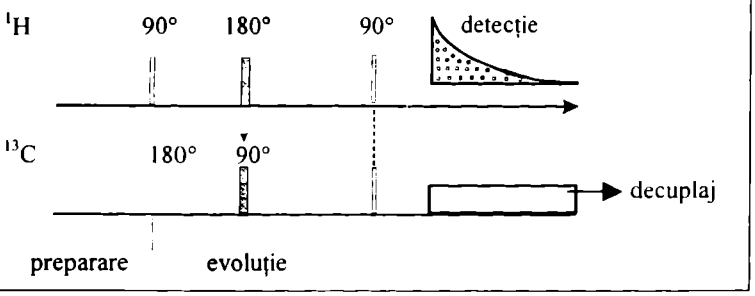
Etapele secvențelor RMN 2D sunt prezentate în tabelul 9 a,b.

Tabelul 9a Etapele secvențelor RMN 2D

Nume secvență	Etape ale secvanței
H,H COSY	
H,H COSY DQF	
H,H COSY la distanță mare	
H,H COSY cu relaxare	
NOESY	
TOCSY	
ROESY	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

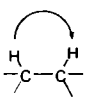
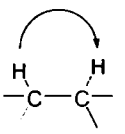
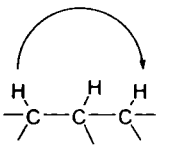
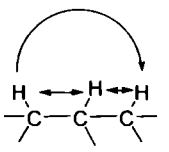
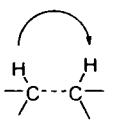
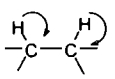
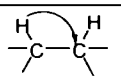
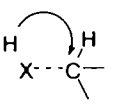
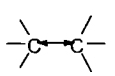
Tabelul 9b Etapele secvențelor RMN 2D

Nume secvență	Etape ale secvanței
XHCORR	
COLOC	
HSQC sau HMBC	

Rolul diferitelor secvențe în spectrometria RMN bidimensională este prezentat schematic în tabelul 10.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 10 Rolul diferitelor secvențe în RMN 2D

Experiment	Dimensiune F2	Dimensiune F1	Tip de informație
2D HOMONUCLEARĂ	$^{\delta}H$	^{J}HH	$n_{J_{HH}}$ (n>2) 
COSY	$^{\delta}H$, ^{J}HH	$^{\delta}H$, ^{J}HH	$n_{J_{HH}}$ (n>2) 
COSY LONG RANGE	$^{\delta}H$, ^{J}HH	$^{\delta}H$, ^{J}HH	
	$^{\delta}H$, ^{J}HH	$^{\delta}H$, ^{J}HH	
NOESY	$^{\delta}H$, ^{J}HH	$^{\delta}H$, ^{J}HH	
2D HETERONUCLEARĂ	$^{\delta}C$	$^{\delta}H$, ^{J}HH	
XCORFE, COLOC LONG RANGE	$^{\delta}C$	$^{\delta}H$, ^{J}HH	
HOESY	$^{\delta}C$	$^{\delta}H$, ^{J}HH	
2D - INADEQUATE	$^{\delta}C$, ^{J}CC	$^{\delta}C$, ^{J}CC	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.11-2 Interpretarea spectrelor RMN bidimensional

Semnale în RMN 2 D sunt imaginea în plan a reprezentării tridimensionale pentru funcțiile Lorentz şi Gauss. Astfel pot să apară în plan semnale încrucişate şi semnale pe diagonală a căror reprezentare spațială este prezentă în fig 63-a, iar cea în plan în figura 63–b. Semnalele încrucişate pot fi reduse la un singur semnal prin tehnica *Pattern recognition*

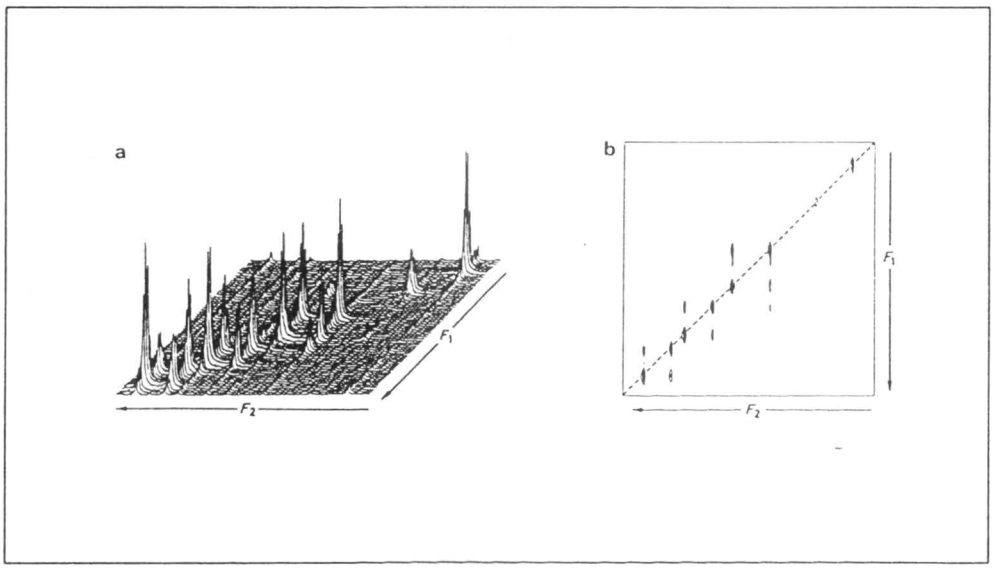


Fig. 63 Spectrul RMN bidimensional a- reprezentare spațială; b- repezentare în plan

O diagramă care reprezintă un spectru RMN bidimensional este formată din

- o zonă închisă într-un pătrat în cere sunt înregistrate semnalele încrusişate şi cele diagonale;
- două spectre monodimensionale care pot fi amândouă de acelaşi fel sau diferite reprezentate pe laturile adiacente ale pătratului.

Un spectru RMN 2D homonuclear (corelație proton proton) pentru un sistem AX est prezentat în figura 64. Pentru interpretarea lui se procedează astfel:

- se trasează diagonala şi se identifică semnalele de pe diagonală cu cele din spectrele monodimensionale reprezentate pe două laturi adiacente ale pătratului; se corelează semnalele;
- semnalele situate de-o parte şi de alta a diagonalei, simetric în raport cu acesta sunt denumite semnale încrucişate;
- intensitatea acestor semnale depinde de constanta de cuplaj: cu cât aceste semnale sunt mai intense cu atât constanta de cuplaj este mai mare;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

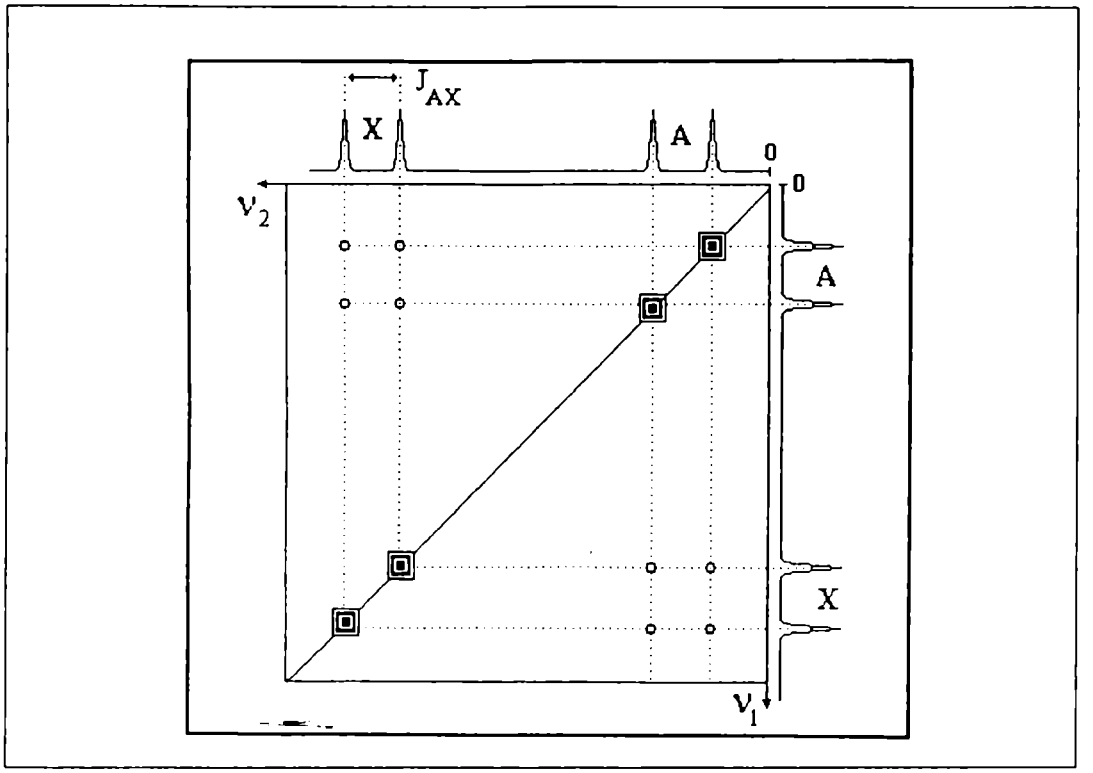


Fig. 64 Spectrul RMN 2D homonuclear (corelație proton proton) pentru un sistem AX

V.12 Aplicații RMN bidimensional

Exemplul 1 Spectrul RMN bidimensional al aldehidei crotonice

În figura 65 sunt prezentate spectrele RMN ^1H și RMN bidimensional pentru aldehida crotonică, izomerul trans.

Cum se citește și interpretează spectrul RMN bidimensional?

- protonii grupării metil și protonii H_A respectiv H_B există o interacție, deoarece toate cele trei semnale sunt pe aceeași orizontală (reprezentată în spectru prin cele două săgeți orizontale poziționate în dreptul valorii de 2 ppm);
- semnalul corespunzător protonul H_B este corelat cu semnalele corespunzătoare protonilor grupării metil (orizontala de la 2 ppm), cu cei ai protonului H_A (orizontala de la 6 ppm) și cu cel al grupării aldehidă (orizontala de la 6 ppm);
- semnalul corespunzător protonul H al grupării aldehidă este corelat cu semnalele corespunzătoare protonulilor H_A respectiv H_B (orizontala de la 6 ppm).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

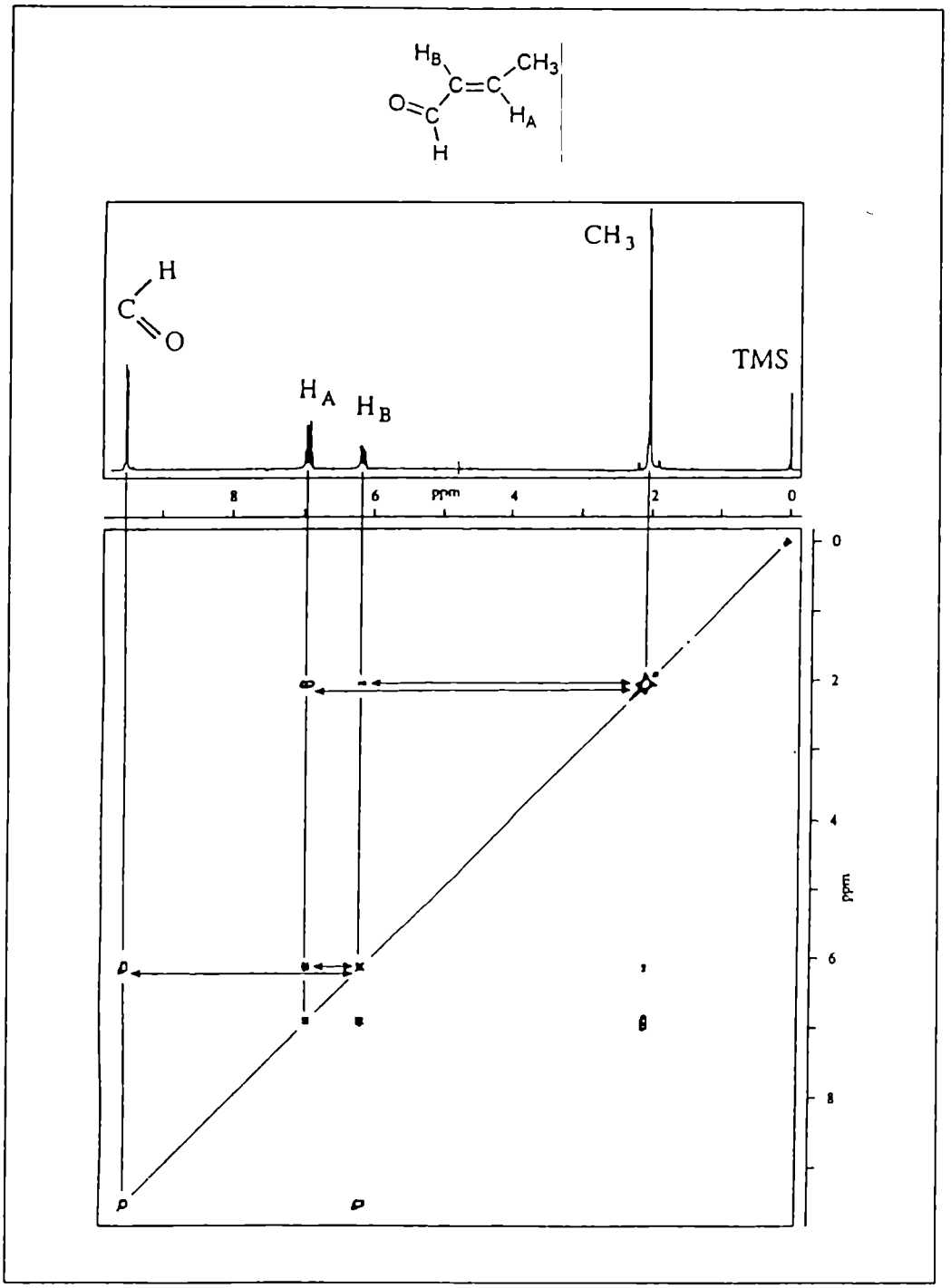


Fig. 65 Spectrele RMN ^1H şi RMN bidimensional pentru aldehida crotonică, izomerul trans

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 2 Spectrul RMN bidimensional al dibenzofuranului

În figura 66 este prezentat spectrul bidimensional al dibenzofuranului obținut în urma unui experiment de corelare heteronucleară precum şi interpretarea acestuia prin atribuirea semnalelor.

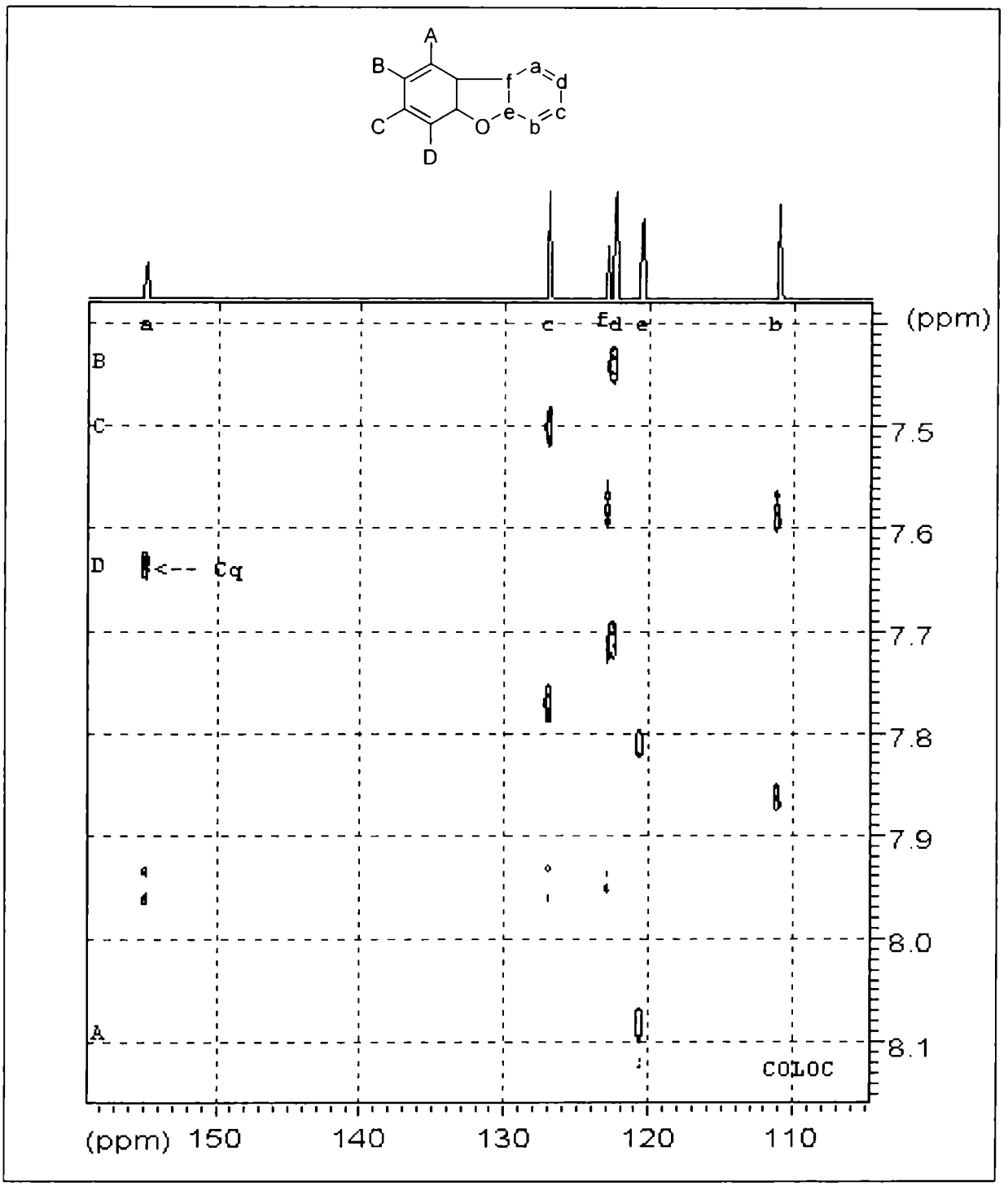


Fig. 66 Spectrul bidimensional al dibenzofuranului–corelare heteronucleară

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.13 Alte aplicații ale tehnicii RMN

Tehnica RMN a cunoscut în ultimii douăzeci de ani o evoluție și o revoluție care au făcut din aceasta o metodă fără de care domenii precum chimia, biochimia, biologia și medicina să nu poată practic exista. Nu există laborator cu activitate de cercetare competitivă pe plan internațional care să nu dispună la ora actuală de cel puțin un spectrometru RMN de 200 MHz. În general, deoarece costurile unui asemena instrument atât la achiziție cât și de întreținere sunt foarte mari, se organizează, cel puțin la nivel de universități, un centru comun de determinări spectrometrice astfel incât cheltuielile să fie suportate de mai multe laboratoare de cercetare.

RMN pentru solide

Tehnica RMN pentru solide s-a dezvoltat atât pentru solide de tip monocristal cât și pentru pudre, devenind astfel o metodă eficientă pentru determinarea structurii complecșilor și a compușilor organometalici. Cu ajutorul valorilor de deplasare chimică și a constantelor de cuplaj se obțin informații despre legăturile chimice din combinații complexe în stare solidă, despre simetria lor, precum și despre procesele dinamice la care pot participa. Prin comparare cu analiza prin difracție de raze X, pentru care este absolut nevoie de un monocristal de o anumită dimensiune, RMN pentru solide poate fi efectuat și pe pudre și chiar pe substanțe amorfe. În figura 67 sunt prezentate specrele RMN ^{13}C pentru compusul clorură de 2 metilalilzinc în stare solidă și în soluție.

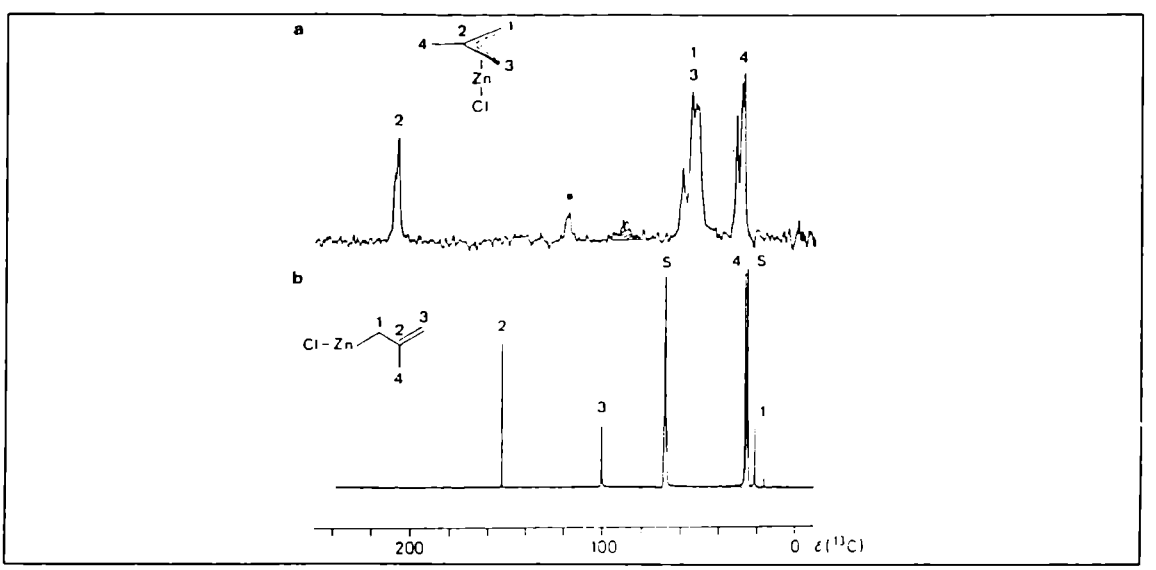


Fig. 67 Specrele RMN ^{13}C pentru compusul clorură de 2 metilalilzinc în stare solidă și în soluție

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RMN în biologie şi medicină

Tehnica RMN în biologie şi medicină a cunoscut o dezvoltare particulară. Pe lângă aspectrul deja consacrat al stabilirii structurii compuşilor s-au dezvoltat două direcţii importante de cercetare: RMN in vivo şi imagistica mediaclă (în fapt o tomografie de spin nuclear).

RMN in vivo

Structura biomoleculelor este în general mult mai complicată şi obţinerea unor informaţii structurale cu aparate obişnuite este mult mai dificilă. Analiza structurală a macromoleculelor de tip peptidă, proteină, acizi nucleici polizaharide nu putea fi practic realizată cu tahnica obişnuită. O dată cu apariţia unor posibilităţi de ordin tehnologic precum şi a unor magneţi supraconductori care generează câmpuri magnetice de înaltă frecvenţă a fost rezolvată şi problema ridicată de structura acestor compuşi. Mai mult există în prezent posibilitatea de a urmări în direct procese biologice in vivo, de exemplu al unor culturi de celule (direct în tubul de RMN) sau chiar într-un organism (prin utilizarea unor bobine emiţătoare şi receptoare speciale).

Nucleul cel mai folosit pentru astfel de studii este ^{31}P care are o abundenţă naturală de 100% şi o mare sensibilitate fiind şi unul din atomii care se găsesc în aproape toţi metaboliţii importanţi. Utilizarea RMN ^{1}H este practic imposibilă întrucât spectrele ar fi foarte complicate. Tehnica RMN de ^{13}C are şi mai puţine şanse doarece este foarte puţin sensibilă. Se înregistrează spectre pentru organe, muşchi şi chiar membre ale subiecţilor examinaţi.
Se pot urmări prin acesată tehnică procese biochimice. Având informaţii suplimentare despre apariţia şi evoluţia unor boli metabolice se pot elabora scheme de tratament în vederea tratării acestora. Se poate studia comportarea sistemului circulator în condiţii normale, în condiţii de efort prelungit şi în condiţii de stres. Rezultatele obţinute pot constitui baza unor tratamente corespunzătoare prin care organismul să-şi asigure echilibrul în condiţii de evoluţie normale.

În figura 68 sunt prezentate comparativ spectrle RMN pentru un fragment de muşchi de brosacă şi inimă de şobolan în condiţii de perfuzie. S-au simbolizat P – fosfat anorganic, KP – fosfat de creatinină, ATP – atom de fosfor în molecula de adenozin trifosfat. Se observă că în spectrul obţinut pentru inima de şobolan semnalul corespunzător fosforului anorganic este scindat în două, deoarece valoarea pH-ului celulei perfuzate este diferită de cea a celulei normale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

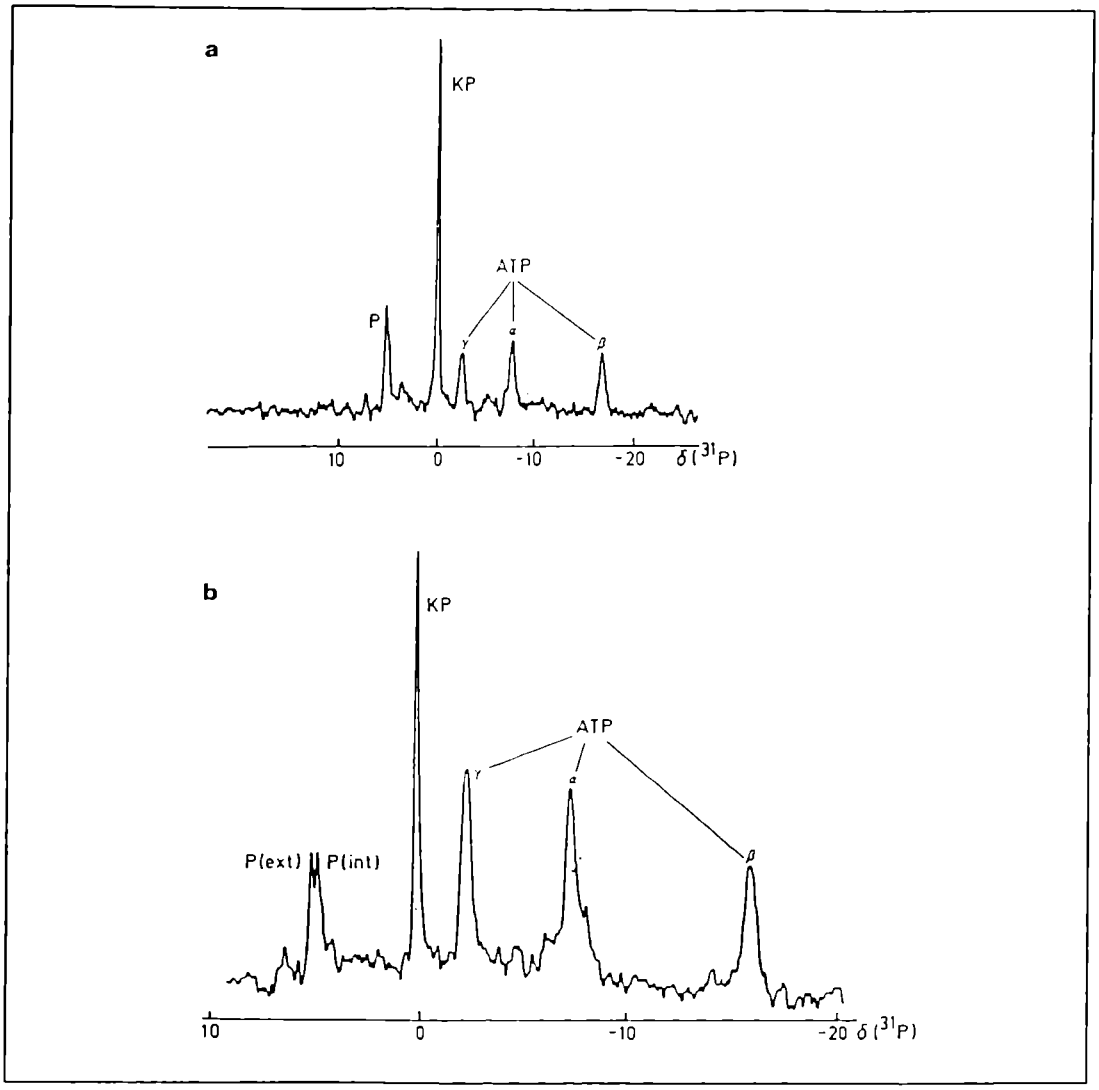


Fig. 68 Spectrle RMN pentru a – fragment de mușchi de brosacă; b – inimă de șobolan în condiții de perfuzie

Tomografie de spin nuclear

Pornind de la ideea că spectrele RMN sunt în fapt o imagine a moleculei a fost dezvoltată în ultimii ani o metodă prin care se obțin adevărate imagini ale structurilor macroscopice cu mult peste nivelul molecular. Acest procedeu este cunoscut sub numele de imagistică RMN sau tomografie de spin nuclear. Principiul acestei tehnici este prezentat schematic în figura 69

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

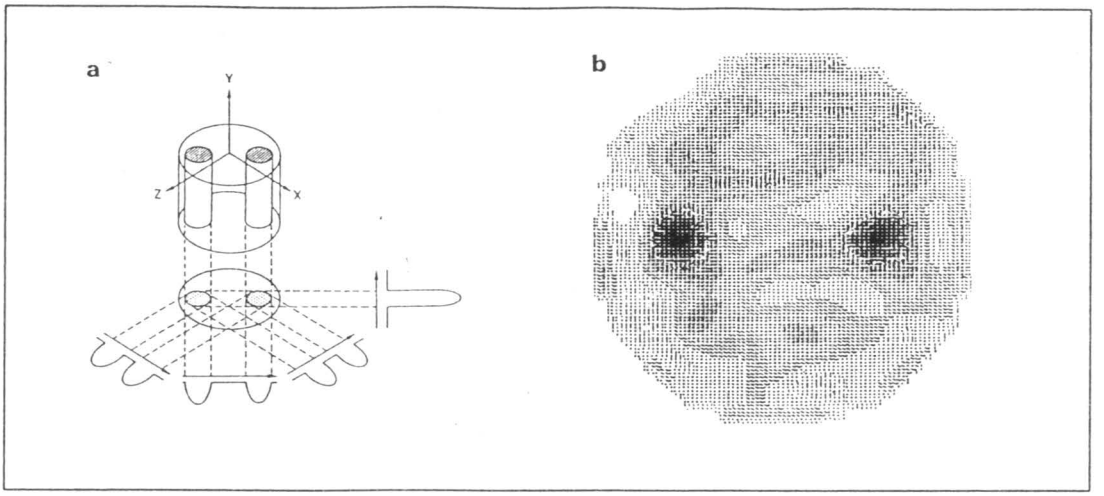


Fig. 69 Schema unui experiment de *tomografie de spin nuclear(a)* şi imaginea sa (b)

Bazele tehnicii au fost puse în anul 1973 de Lauterbur care nu a folosit pentru experiment un câmp magnetic exterior B_0 ci un gradient de câmp ΔB în jurul celulei de măsură. În acest fel nucleele sunt expuse în zone distincte ale spațiului la intensități ale câmpului diferite $B_0 + \Delta B_i$. Frecvențele lor Larmor sunt diferite, ceea ce determină apariția unei deplasări chimice între nuclee. În general numeroase secvențe de RMN au fost elaborate şi rezultatele lor au fost supuse unor tehnici moderne de reconstruire a imaginilor.

Tomografia de spin nuclear este folosită din ce în ce mai mult pentru diagnosticare în domeniul medical deoarece este o tehnică nedistructivă. Ea poate fi comparată cu tehnica de radiografie prin RX dar câmpul magnetic şi cel de înaltă frecvență folosite pentru tomografie nu sunt periculoase pentru celulă. Departamentele de radiologie ale marilor spitale folosesc aceste tomografe în paralel cu tehnica de scanare. Tehnica RMN are şi marele avantaj că pe lângă frecvența de rezonanță a nucleului şi alte proprietăți, precum timpul de relaxare, poate să fie folosit la formarea imaginilor. În tomografia de spin nuclear pot fi exploatate şi alte nuclee precum ^{19}F, ^{23}Na sau ^{31}P.

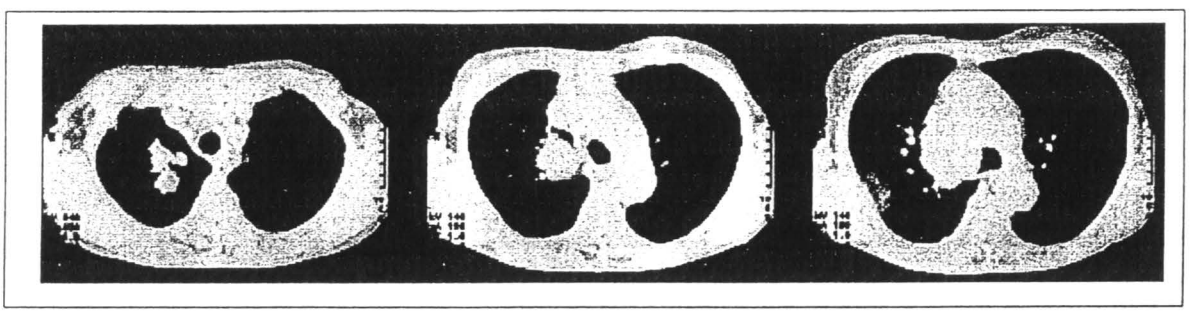


Fig. 70 Tomografie folosită pentru stabilirea diagnosticului (imagine pusă la dispoziție de dl. dr. Victor Mihalache, Spitalul Militar Central –Bucureşti)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aplicații în chimia anlitică. Determinarea constantelor de echilibru

În spectrul RMN 1H al compușilor chimici cu caracter acido-bazic s-a observat că valoarea deplasării chimice a protonilor care pot fi cedați sau acceptați este influențată de pH. S-a stabilit astfel o variantă a relație Henderson – Haselbach în funcție de deplasarea chimică.

Pentru un echilibru cu transfer de protoni relația lui Henderson-Hasselbach este:

$$HA + H_2O \lambda A^- + H_3O^+ \qquad pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

care în varianta spectrometriei RMN devine:

$$pH = pK_a + \lg \frac{(\delta_{max} - \delta)}{(\delta - \delta_{min})}$$

în care δ_{max} și δ_{min} sunt frecvențele la valorile extreme de pH -acid, respectiv bazic- ale intervalului studiat, iar δ frecvența care depinde de pH în acest interval de pH.

În figura 71a este prezentată evoluția deplasării chimice în spectrul RMN al anilinei. La creșerea valorii de pH a mediului determină o deplasare a protonilor grupării $-CH_3$ spre un câmp din ce în ce mai mare. Reprezenatarea grafică a variației deplasării chimice în funcție de pH este prezentată în figura 71 b. Pentru determinarea constantei de aciditate se poate folosi oricare din metodele consacrate fie direct din curba de titrare (metoda tangentelor, derivata de ordinul I și de ordinul II), fie din reprezentarea grafică $pH = f[(\delta_{max} - \delta)/(\delta - \delta_{min})]$.

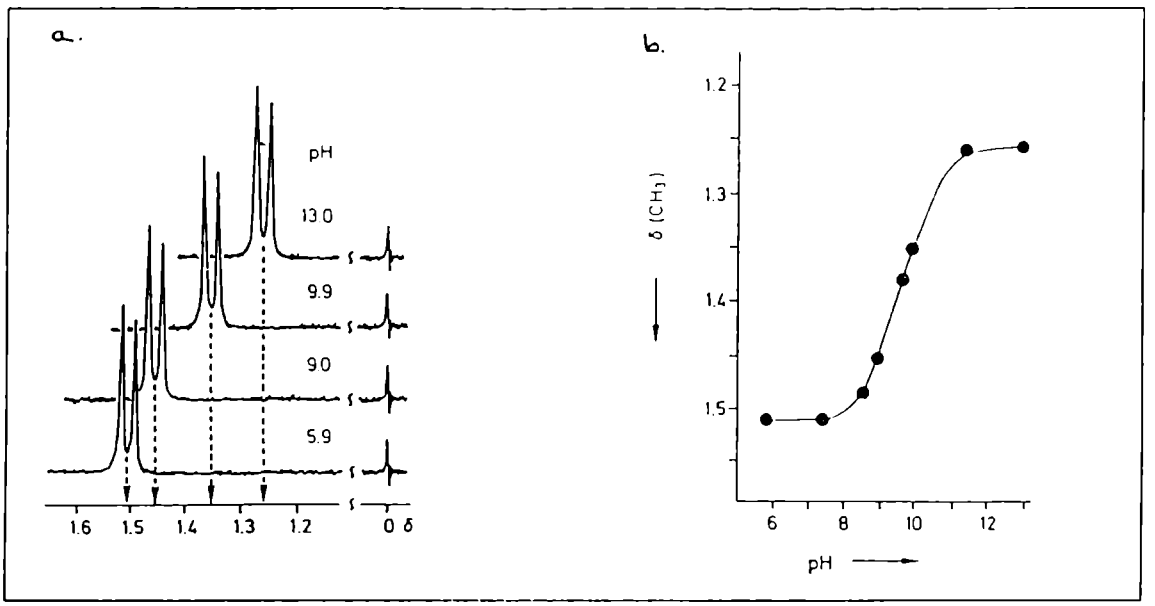


Fig. 71 a -Deplasarea chimică pentru $-CH_3$ din anilină în funcție de pH; b –variația $\delta = f(pH)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SPECTROMETRIA DE MASA

Bazele spectrometrei de masă au fost puse o dată cu descoperirea razelor de electricitate pozitivă de către Goldstein în 1886. Thompson, Dempster şi Aston au construit aparate cu care au putut să separe ioni pozitivi în funcţie de raportul între sarcină şi masă (m/z), punând astfel în evidenţă comportarea lor diferită în câmp electric şi magnetic. Aceste aparate se numesc spectrografe de masă, dacă detecţia ionilor se face prin procedee fotografice şi spectrometre de masă, dacă detecţia se face prin măsurarea intensităţii curentului produs. Spectrometrele de masă sunt aparate folosite din ce în ce mai mult în ultimul timp mai ales ca detectori în tehnici cuplate: cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă, GC-MS, cromatografia de lichide de înaltă performanţă cuplată cu spectrometria de masă HPLC – MS, LC-MS-MS şi chiar spectrometria de masă cuplată cu spectrometria de masă MS-MS.

VI. 1 Obţinerea şi interpretarea spectrelor de masă

Substanţa de analizat este injectată în spectrometrul de masă unde este volatilizată instantaneu (vid avansat şi temperatură ridicată) proces în urma căruia se formează prin ionizare ionul molecular şi fragmente de ioni cu masă mai mică.

Spectrometria de masă are la bază fenomenele de ionizare şi fragmentare a moleculelor. Ionizarea moleculeor are loc cu acumulare de energie, determinând astfel scindarea legăturilor chimice, proces în urmă căruia rezultă fragmente caracterizate prin raportul m/z. Fragmentele rezultate sunt accelerate înainte de a ajunge la un filtru care le separă în funcţie de raportul m/z. Mai multe fante colimatoare vor focaliza fragmentele pe o placă colectoare. Fiecare impact al unui fragment cu sarcină este amplificat de un dispozitiv electronic şi transmis la un înregistrator. Acesta traduce intensitatea semnalelor în funcţie de variaţia câmpului magnetic sau de variaţia de potenţial. Fiecărui semnal îi corespunde un fascicol de ioni pentru care raportul m/z este diferit. Această înregistrare se numeşte spectru de masă (fig.72) şi este o reprezentare bidimensională: abundenţă relativă (în procente, %) în funcţie de raportul m/z. Semnalul cu abundenţă relativă 100% este numit semnal de bază, cel corespunzător masei moleculare a substanţei analizate este semnalul molecular şi acesta este mai puţin intens decât semnalul de bază.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

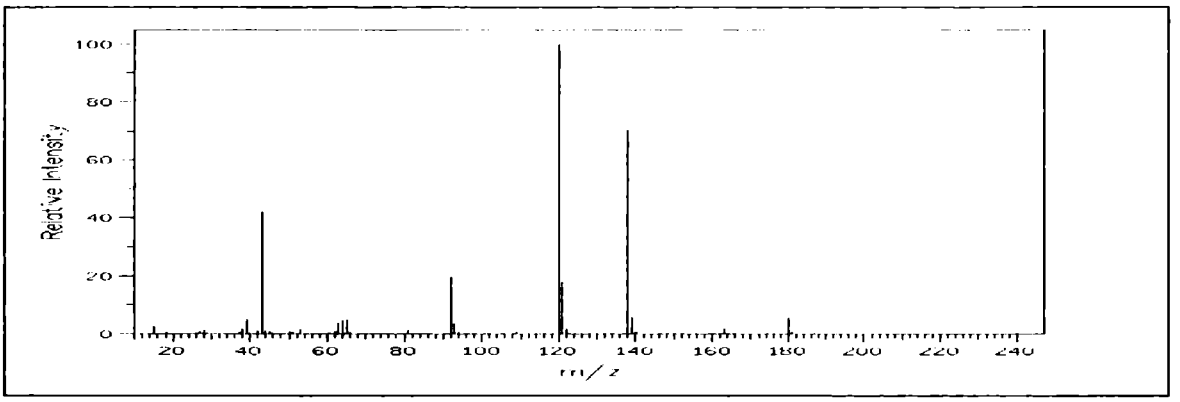


Fig. 72 Spectrul de masă al acidului o acetoxibenzoic

În camera de ionizare moleculele se ciocnesc cu un flux de electroni cu energie mare. Acest impact determină ionizarea moleculei şi formarea ionului molecular : $M^{+\bullet}$

$$M + e^- \rightarrow M^{+\bullet} + 2e^-$$

Dacă o moleculă ABC este analizată prin spectrometrie de masă ionii moleculari formați pot să se fragmenteze după unul din mecanismele prezentate în figura 73.

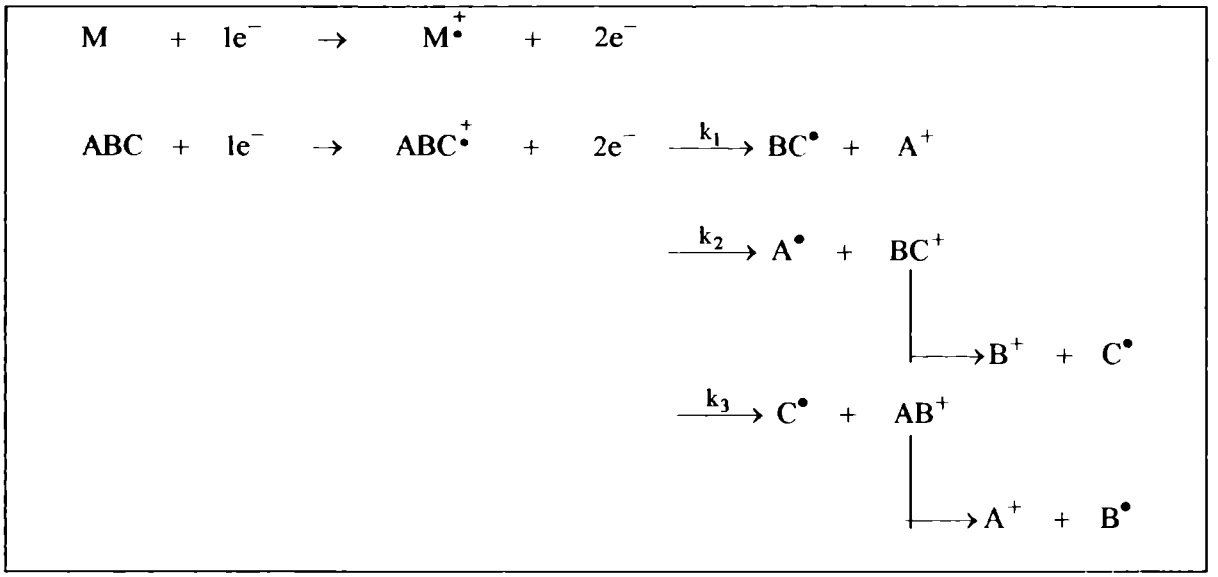


Fig. 73 Mecanisme de fragmentare ale ionilor moleculari

Spectrele de masă sunt reproductibile în condiții experimentale identice şi sunt rezultatul unui ansamblu de reacții unimoleculare, consecutive şi competitive.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Interpretarea spectrelor

În ceea ce priveşte interpretarea spectreleor de masă această lucrea nu-şi propune să dezvolte toate regulile existente în cărţile de specialitate, ci doar să arate prin câteva exemple reprezentative cum poate fi exploatat un spectru de masă.

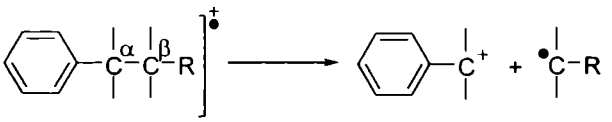
VI.2 Stabilirea structurii chimice

În stabilirea stucturii chimice pe baza spectrului de masă trebuie avut în vedere şi faptul că după scindarea ionului molecular pot să apară fragmente care se stabilizează prin rearanjare.

În general analiza unui spectru de masă presupune determinarea masei moleculare: cel mai adesea ionul molecular generează un semnal poziţionat la valaorea M înconjurat de alte semnale situate la M+1 sau M+2. Pentru a-l putea identifica este nevoie de cunoaşterea istoriei probei şi a tipului de ionizare. Formarea ionului molecular are loc în general cu expulzarea unui electron al legăturii cel mai uşor polarizabilă. Scindarea ionului molecular are loc apoi la nivelul atomilor de carbon cei mai substituiţi.

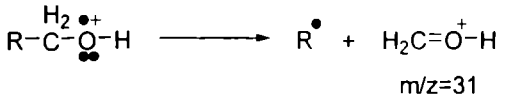
În funcţie de gruparea funcţională din moleculă pot să apară anumite scindări caracteristice:

- legăturile duble favorizează anumite fragmnetări: cele din catene liniare determină scindări de tip alilic;
- hidrocarburile aromatice generează un semnal molecular foarte intens. La hidrocarburile aromatice cu catene laterale este favorizată scindarea în β faţă de nucleu



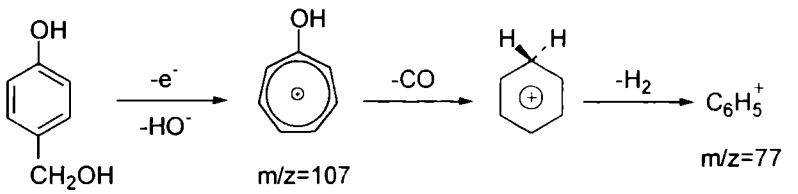
- ionul molecular al derivaţilor halogenaţi are un semnal foarte slab în spectrul de masă; pentru fluor şi iod (elemente monoizotopice) se obţine un singur semnal în timp ce clorul şi bromul apar în spectrul de masă sub forma a două semnale centrate la valoarea 35,5 respectiv 80..
- alcoolii nu au în spectru un semnal intens pentru ionul molecular; alcoolii primari generează un semnal intens la m/z = 31 care corespunde fragmentării:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



m/z=31

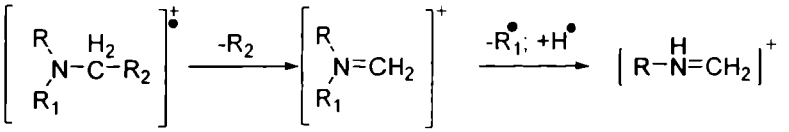
- fenolii au semnale intense care corespund ionului molecular. O scindare caracterstică pentru fenoli este:



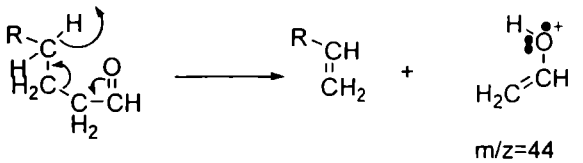
m/z=107

m/z=77

- aminele se scindează după mecanismul următor:



- fragmentul caracteristic aldehidelor este $H-C\equiv O^+$ (m/z=29); aldehidele alifatice superioare au semnalul de bază la m/z=44 fragment caracteristic rezultat în urma unei transpoziții Mc Lafferty.



m/z=44

- acizii carboxilici au fragmente caracteristice la M–17 (M–OH) şi M–45 (M–COOH).

Rezultatele obținute din spectrele de masă sunt corelate cu cele obținute din spectrele RMN, IR, UV-VIS pentru a putea elucida structura compuşilor organici cu importanță analitică.

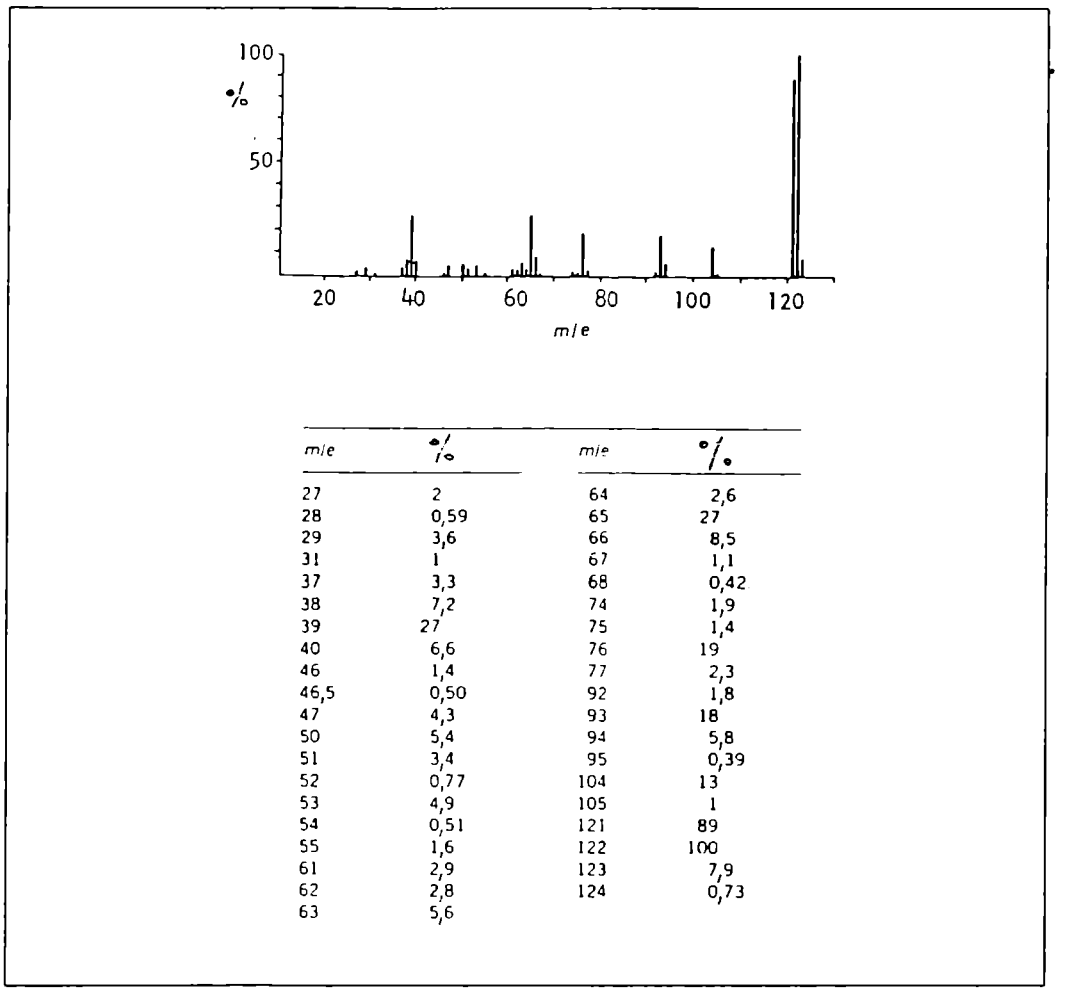
Tot mai mult sunt exploatate rezultatele obținute folosind tehnici GC-MS şi LC-MS sau chiar LC-MS-MS.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI. 3 Aplicații ale spectrometriei de masă

Exemplul 1 Spectrul de masă al aldehidei salicilice

Spectrul de masă al aldehidei salicilice şi abundența relativă a semnalelor sunt prezentate în figura 74.



m/e	%	m/e	%
27	2	64	2,6
28	0,59	65	27
29	3,6	66	8,5
31	1	67	1,1
37	3,3	68	0,42
38	7,2	74	1,9
39	27	75	1,4
40	6,6	76	19
46	1,4	77	2,3
46,5	0,50	92	1,8
47	4,3	93	18
50	5,4	94	5,8
51	3,4	95	0,39
52	0,77	104	13
53	4,9	105	1
54	0,51	121	89
55	1,6	122	100
61	2,9	123	7,9
62	2,8	124	0,73
63	5,6		

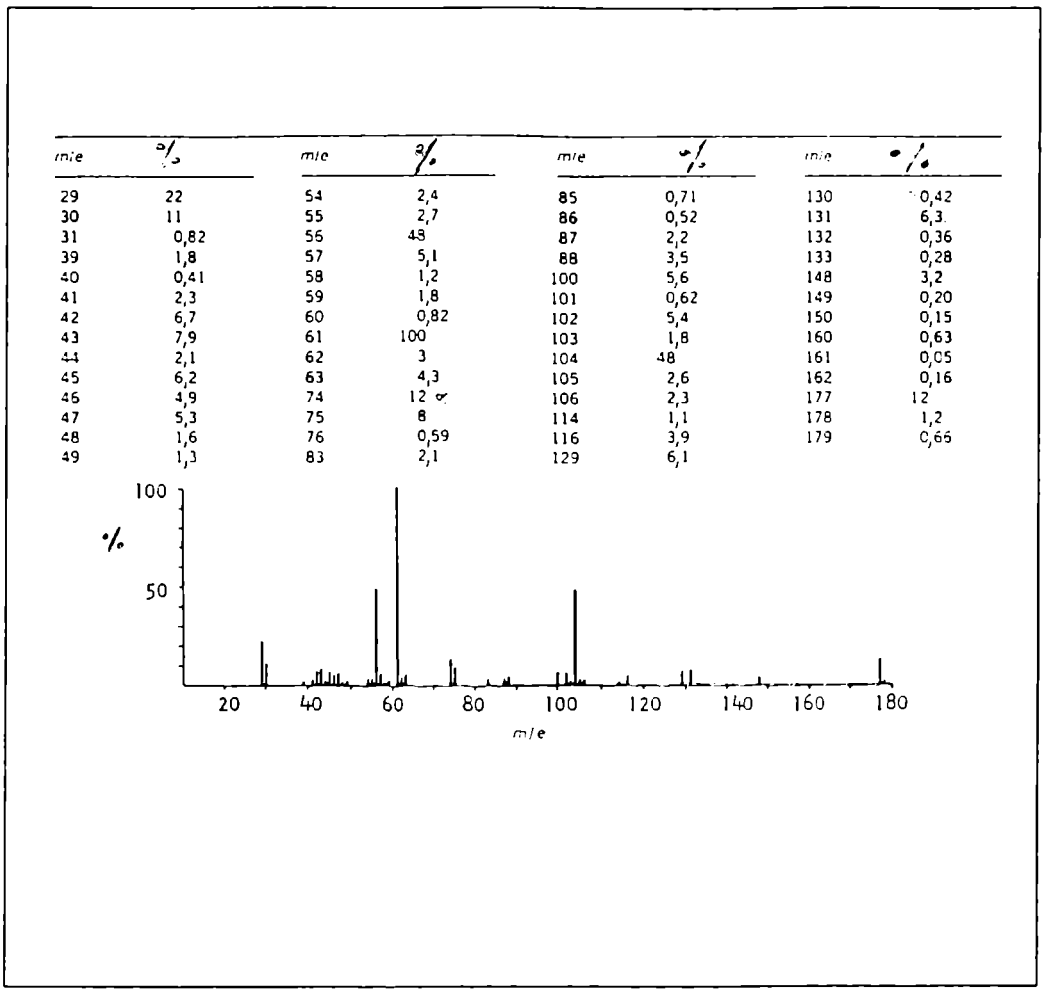
Fig. 74 Spectrul de masă al aldehidei salicilice

Semnalul de bază este la 122 (abundență relativă 100%). Semnalul de la m/z = 121 $(M-1)^+$ indică pierderea unui atom de hidrogen iar cel de la m/z = 104 $(M-18)^+$ pierderea unei molecule de apă. Ionii $(M-28)^+$ şi $(M-29)^+$ sunt probabil $C_6H_6O^{+\bullet}$ şi $C_6H_5O^+$ obținuți prin pierderea unui fragment CO respectiv COH. Semnalele de la m/z =104 şi m/z = 94 indică faptul că este vorba de izomerul orto.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 2 Spectrul de masă al esterului etilic al metioninei

Spectrul de masă al esterului etilic al metioninei şi abundenţa relativă a semnalelor sunt prezentate în figura 75.



m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%
29	22	54	2,4	85	0,71	130	0,42
30	11	55	2,7	86	0,52	131	6,3
31	0,82	56	48	87	2,2	132	0,36
39	1,8	57	5,1	88	3,5	133	0,28
40	0,41	58	1,2	100	5,6	148	3,2
41	2,3	59	1,8	101	0,62	149	0,20
42	6,7	60	0,82	102	5,4	150	0,15
43	7,9	61	100	103	1,8	160	0,63
44	2,1	62	3	104	48	161	0,05
45	6,2	63	4,3	105	2,6	162	0,16
46	4,9	74	12	106	2,3	177	12
47	5,3	75	8	114	1,1	178	1,2
48	1,6	76	0,59	116	3,9	179	0,65
49	1,3	83	2,1	129	6,1		

Fig. 75 Spectrul de masă al esterului etilic al metioninei

Semnalul de bază este la 61 (abundenţă relativă 100%) şi corespunde ionului $CH_3SCH_2^+$. Semnalele $(M–15)^+$, $(M–29)^+$, $(M–46)^+$, de la m/z = 162, 148 respectiv 131 corespund unei fragmentări tipice grupării ester etilic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

REZONANȚĂ PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ

Întrucât electronul este o particulă cu spin îi este propriu un moment magnetic ceea ce face posibilă observarea fenomenului de rezonanță magnetică a electronului, prin analogie cu tehnica RMN. Ca în cazul tuturor exemplelor în care valoarea spinului poate fi de ± 1/2 o singură tranziție este posibilă cu o energie dată de formula:

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{B_0}$$

În general formula se reduce la

$$\Delta E = g\beta \vec{B_0}$$

deorece nu se utilizează raportul giromagnetic ci o constantă β numită magneton Bohr, de valoare $9{,}2732 \times 10^{-24}$ Joules/Tesla, *g* este un coeficient caracteristic denumit factor de separare. Valoarea lui *g* este de 2,0023 pentru electronii liberi şi variază puțin pentru radicalii liberi sau pentru ionii elementelor tranziționale cu electroni neîmperecheați.

Pentru a se observa fenomenul de rezonanță electronii nu trebuie să fie asociați în perechi cu spin opus în care momentele magnetice se anulează două câte două şi nu se observă practic nimic. Compuşii care au un electron liber sunt paramagnetici şi astfel tehnica se numeşte rezonanță paramagnetică electronică (sau a electronului) prescurtată RPE sau RES (rezonanță electronică de spin).

Electronii liberi au o tendință foarte mare de a cupla spinul lor cu cel al nucleului vecin ceea ce face ca aspectul spectrelor RPE să fie similar cu cel a spectrelor RMN. Benzile din spectrele RPE au o structură fină, dar cuplajele sunt mult mai numeroase decât cele observate în RMN. De exemplu radicalul etil generează un spectru format dintr-un ansamblu de patru tripleți.

În figura76 este prezentat un spectru RPE al unui inetermediar rezultat din oxidarea hidrochinonei la chinonă. Spectrul RPE este înregistrat sub forma funcției derivate de ordinul I, pentru obținerea unei rezoluții mai bune.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

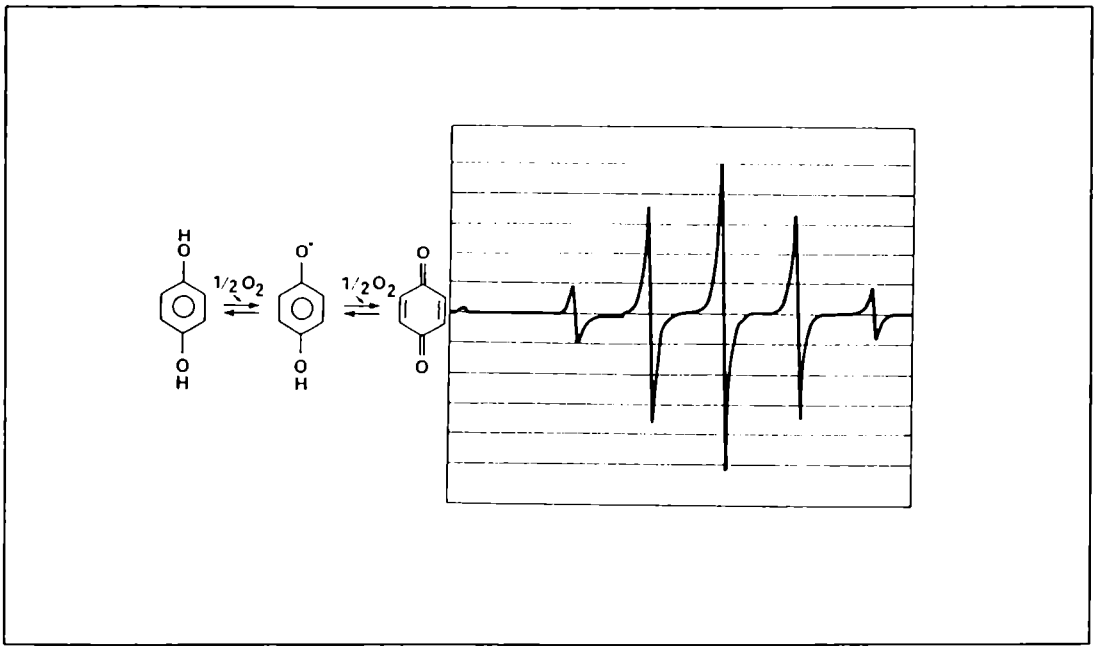


Fig. 76 Spectrul RES al semichinonei $C_6H_5O^{\bullet}$

Spectrele RPE sunt caracterizate prin forma şi poziția benzilor (concretizate în factorul *g*), prin tipul de scindare (fină şi hiperfină) a benzilor precum şi prin intensitatea liniei spectrale. Poziția benzilor în spectrele RES este determinată grafic şi se măsoară in Gs. În general poziției unei benzi îi corespunde o anumită valoare a factorului g, factorul *g* fiind similar depasării chimice din spectrele RMN. Spectrele RES înregistrate pentru soluții sunt diferite ca aspect de cele înregistrate pentru monocristale, policristale şi pulberi. Spectrele RES pentru soluții sunt formate din benzi simetrice, deorece mişcarea browniană mediază la zero orice efect al câmpului electric intern. Pozițiile benzilor în aceste spectre corespund aproximativ factorului *g* pentru electroni liberi din ionii metalelor tranziționale. Se poate stabili astfel structura unor combinații complexe în soluție, urmărindu-se comportarea ionului metalic în soluție în absența şi în prezența reactivului analitic.

Frecvența de lucru a aparatelor RPE este de orinul a 10 GHz (10^9Hz) şi chiar mai mare ceea ce face ca sensibilitate metodei să fie foarte mare. Se pot detecta prin această tehnică concentrații de ordinul $10^{-8} - 10^{-9}$ moli de radicali pe gram de eşantion.

Tehnica RPE este folosită pentru analiza calitativă şi cantitativă a speciilor radicalice rezultate în reacții de oxido – reducere ale compuşilor anorganici, organici precum şi ale combinațiilor complexe pe care aceştia le pot forma.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VIII. Stabilirea structurii compuşilor organici cu importanţă analitică

Metodele de stabilire a structurii compuşilor organici cu importanţă analitică discutate în acest curs sunt cel mai des folosite în practică. Rezulatele obţinute din interpretarea tuturor spectrelor înregistrate pot furniza informaţii complete pe baza cărora să se stabilească structura reactivului sau a combinaţiei complexe studiate. Pentru exemplificare s-au ales următorii reactivi: 1,5 difenilditiocarbazona, acidul 3-hidroxi benzoic, acidul 2 - hidroxi 5 – sulfobenzoic, eterul 15 – coroană 5 şi oxima.

Exemplul 1 Reactivul: 1,5 difenilditiocarbazona

Spectrele IR, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C şi spectrul de masă sunt prezentate în figurile 77, 78, 79 respectiv 80. Poziţia benzilor din spectrul IR indică existenţa in moleculă a unui nucleu aromatic şi a unor legături C=S, N=N şi NH–NH. În spectrul RMN ^{1}H înregistrat cu un aparat de 300 MHz se disting patru tipuri de semnale. Molecula fiind aprope simetrică protonii celor două nuclee aromatice sunt practic echivalenţi, dar diferiţi la nivelul aceluiaşi nucleu. Pe baza tabelelor de deplasări chimice se face atribuirea semnalelor. Rezultatul este prezentat în aceeaşi figură. În spectrul RMN ^{13}C se disting 5 tipuri de atomi de carbon, atribuirea semnalelor fiind prezentată în aceeaşi figură. Spectrul de masă confirmă existenţa unui singur compus cu semnalul ionului molecular la m/z = 256. Semanlul de bază este la m/z = 91, iar fragmentarea moleculei confirmă structura atribuită.

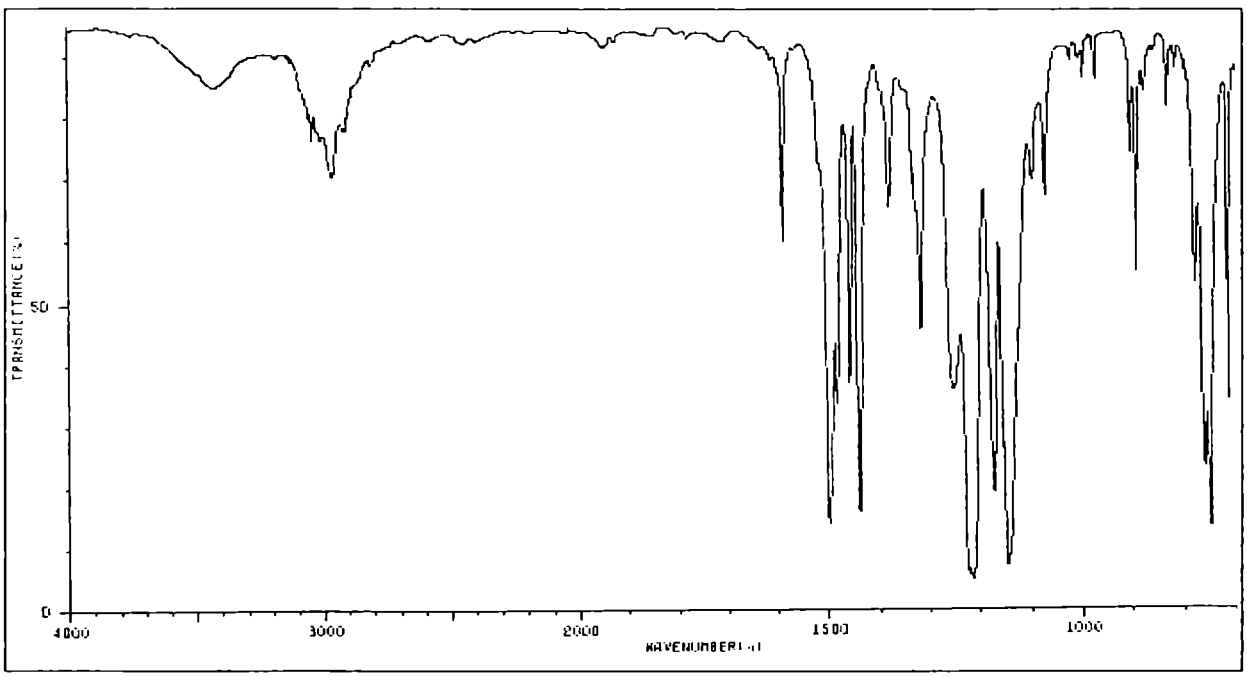
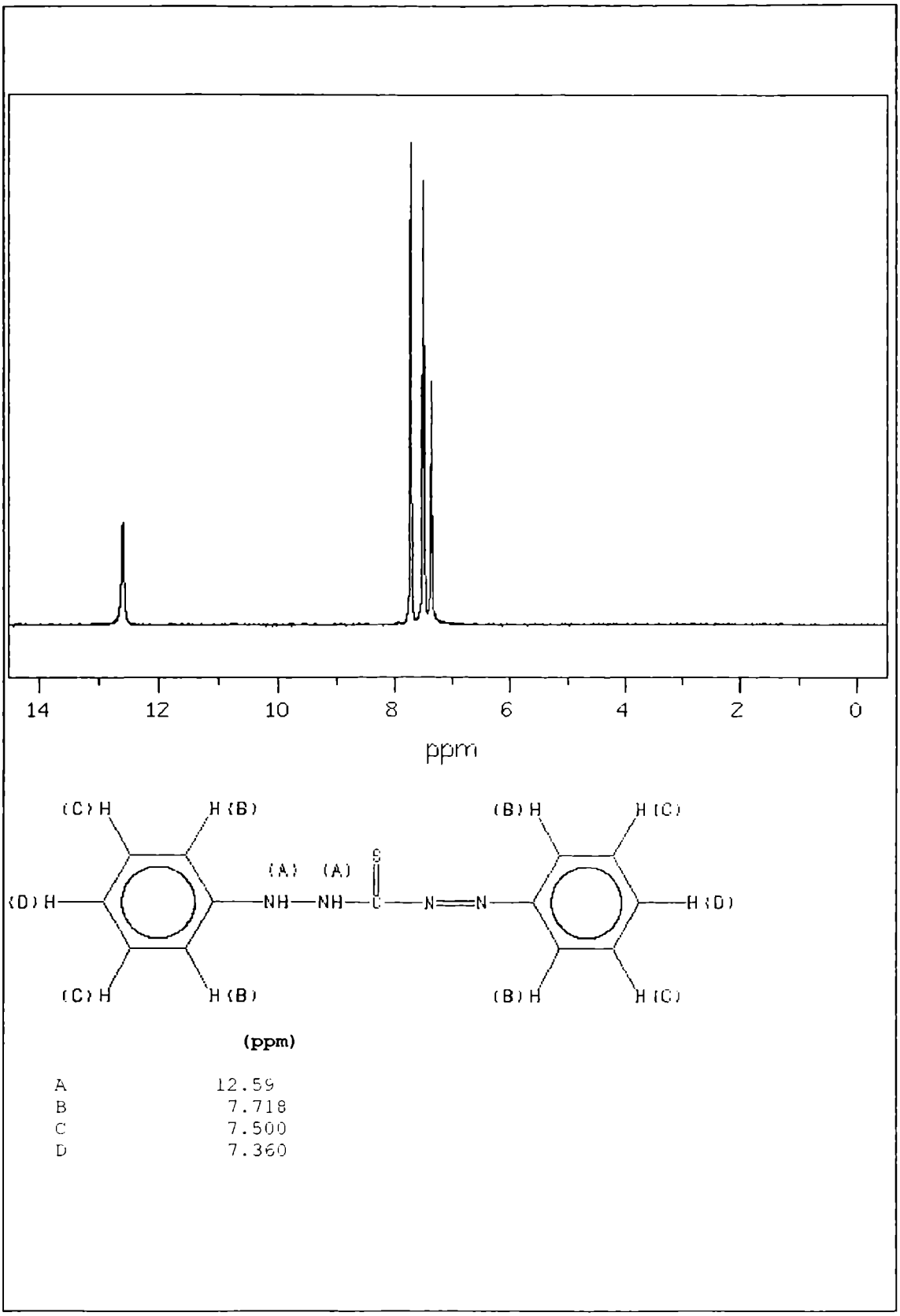


Fig. 77 Spectrul IR al 1,5 difeniltiocarbazonei

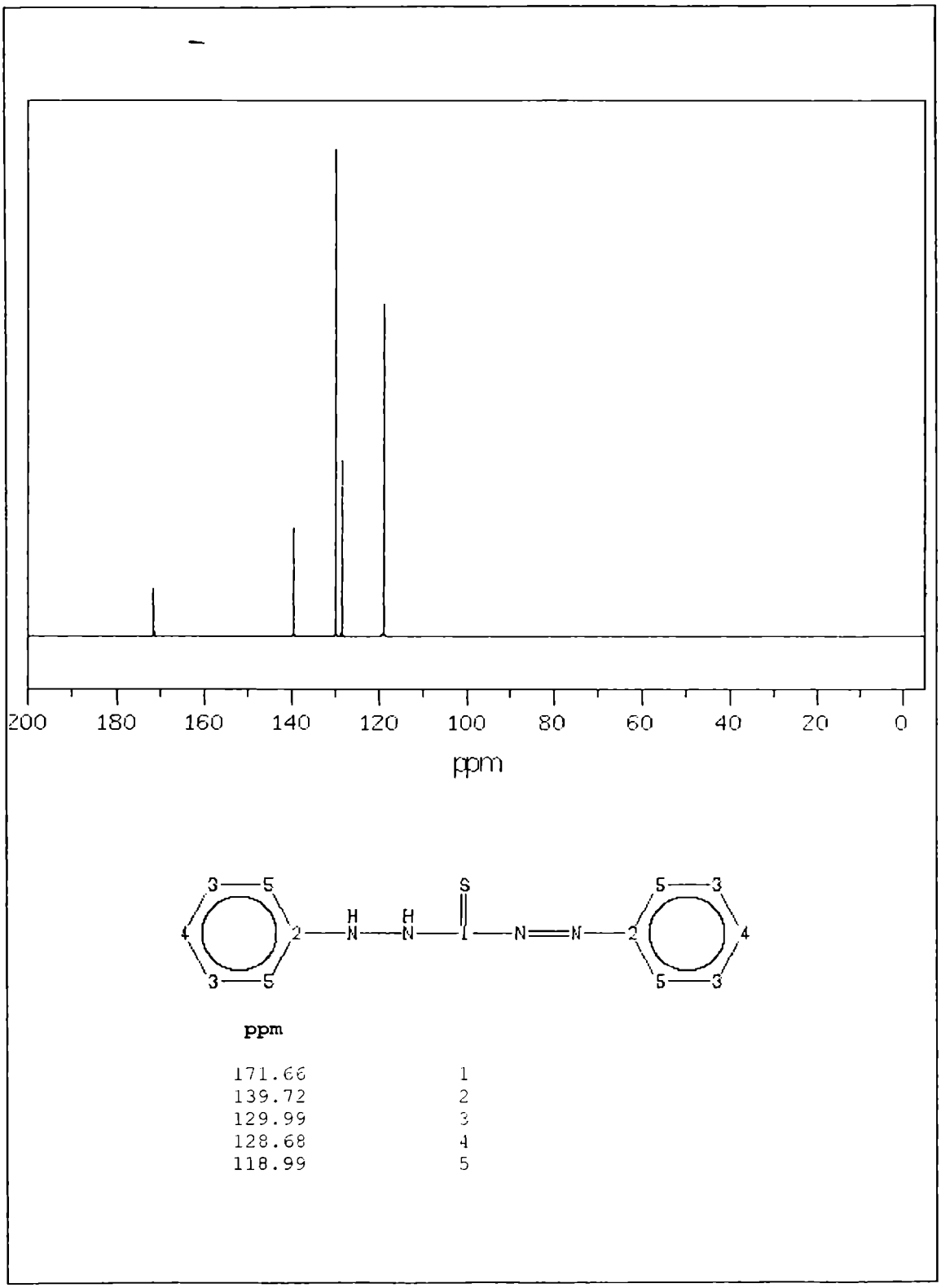
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



	(ppm)
A	12.59
B	7.718
C	7.500
D	7.360

Fig. 78 Spectrul RMN ^{1}H al 1,5 difeniltiocarbazonei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



ppm	
171.66	1
139.72	2
129.99	3
128.68	4
118.99	5

Fig. 79 Spectrul RMN ^{13}C al 1,5 difeniltiocarbazonei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

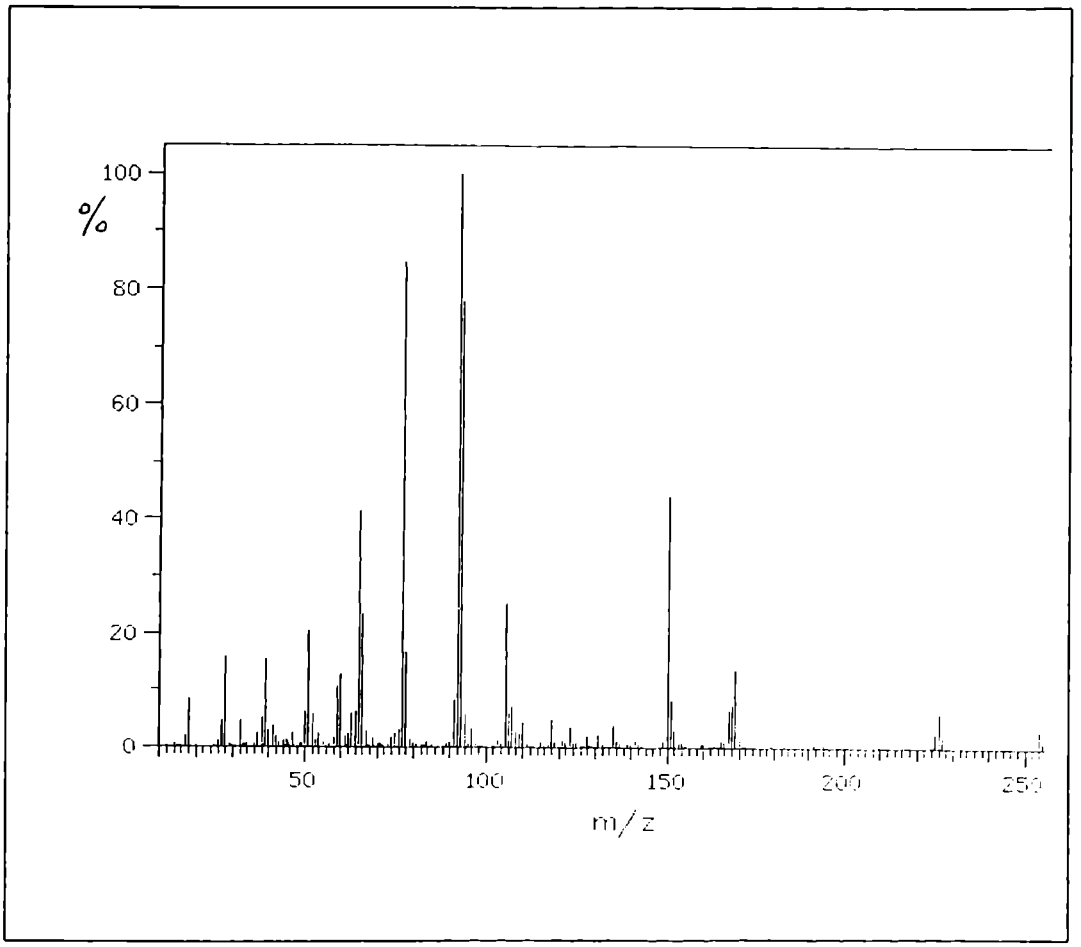


Fig. 80 Spectrul de masă al 1,5 difeniltiocarbazonei

Exemplul 2 Reactivul: acidul 3-hidroxi benzoic

Spectrele IR, Raman, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C şi spectrul de masă sunt prezentate în figurile 81 a şi 81 b, 82, 83 respectiv 84. Poziţia benzilor din spectrul IR indică existenţa in moleculă a unui nucleu aromatic şi a unor grupări –COOH şi –OH confirmate de spectrul Raman. În spectrul RMN ^{1}H înregistrat cu un aparat de 400 MHz se disting 6 semnale. Pe baza tabelelor de deplasări chimice se face atribuirea semnalelor. Rezultatul este prezentat în aceeaşi figură. În spectrul RMN ^{13}C se disting 7 tipuri de atomi de carbon, atribuirea semnalelor fiind prezentată în aceeaşi figură. Spectrul de masă confirmă existenţa unui singur compus cu semnalul ionului molecular la m/z = 138 care este şi semanlul de bază, iar fragmentarea moleculei confirmă structura atribuită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

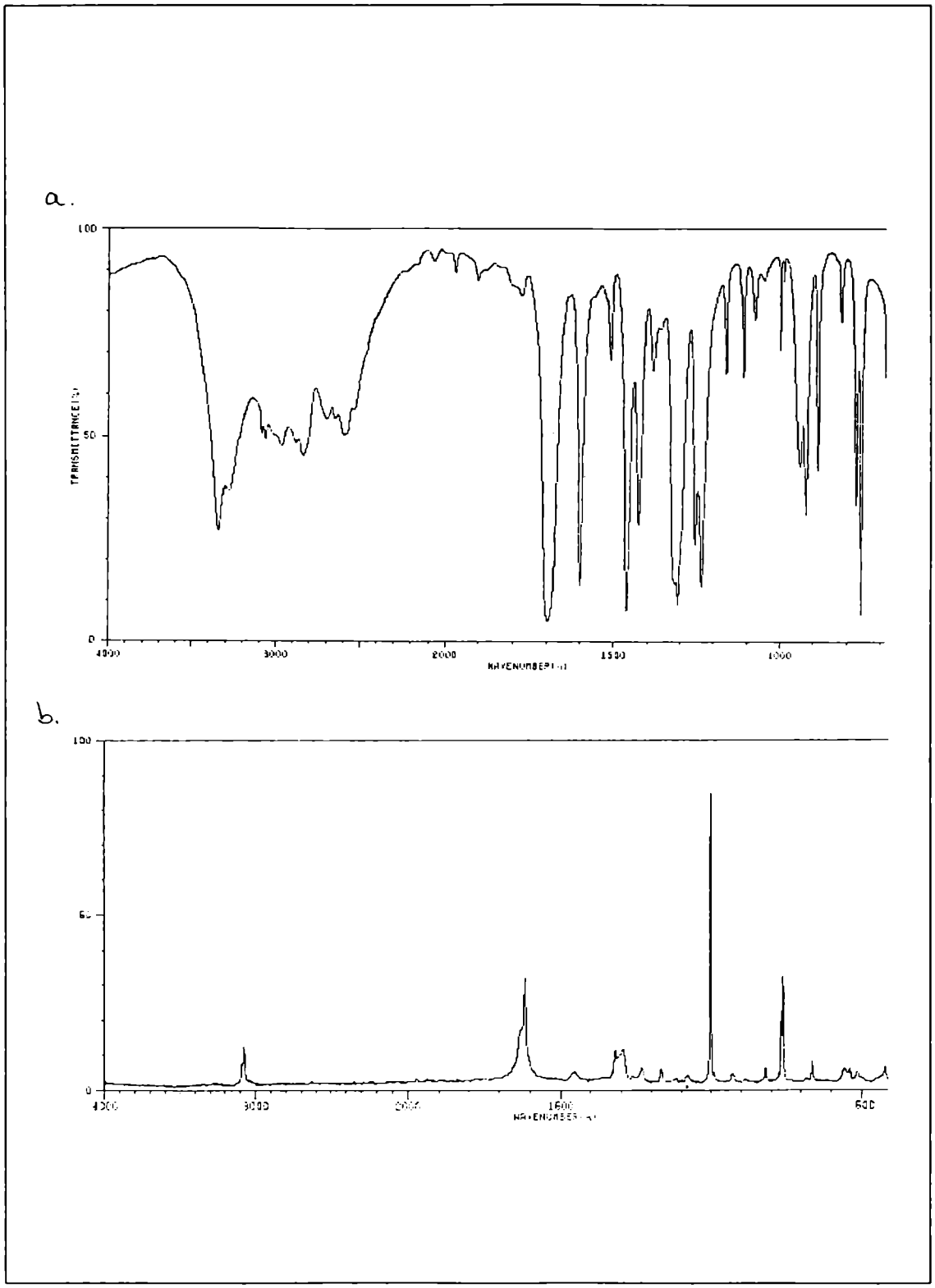


Fig. 81–a Spectrul IR şi 81 - b Spectrul Raman ale acidului 3 hidroxi benzoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

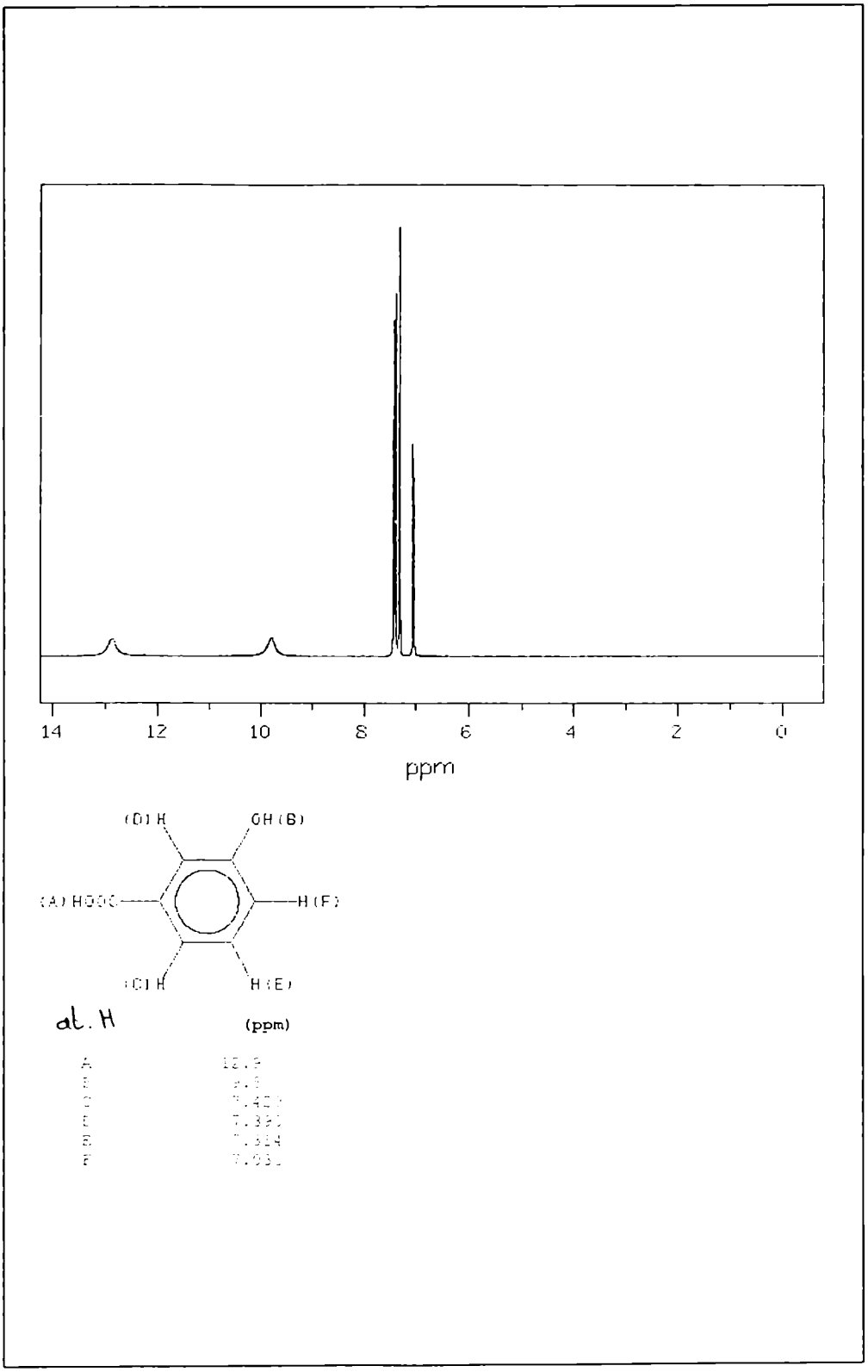
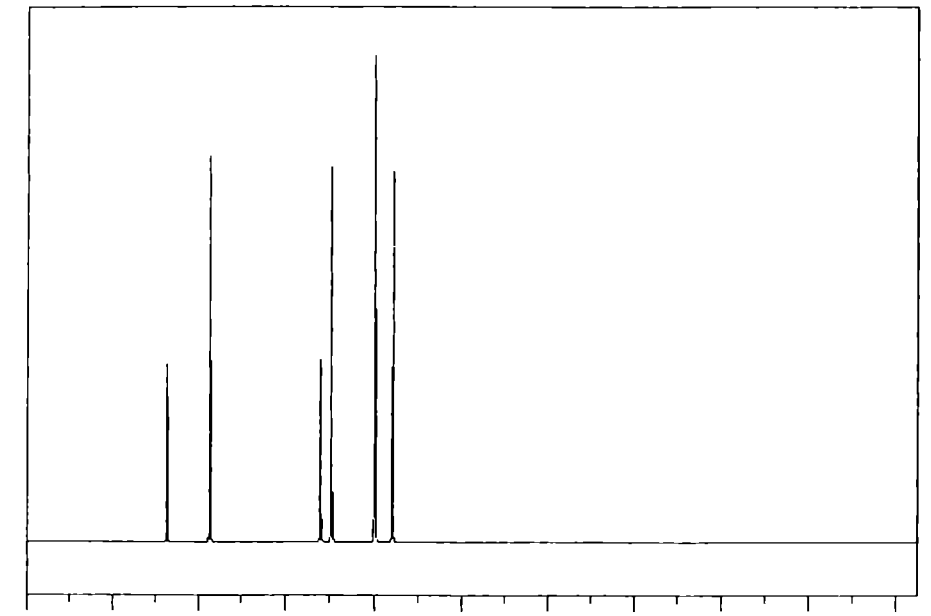
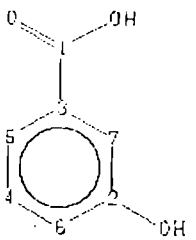


Fig. 82 Spectrul RMN ^{1}H al acidului 3 hidroxi benzoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro





ppm	at. C.
167.34	1
157.39	2
132.06	3
129.56	4
120.02	5 *
119.87	6 *
115.55	7

Fig. 83 Spectrul RMN ^{13}C al acidului 3 hidroxi benzoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

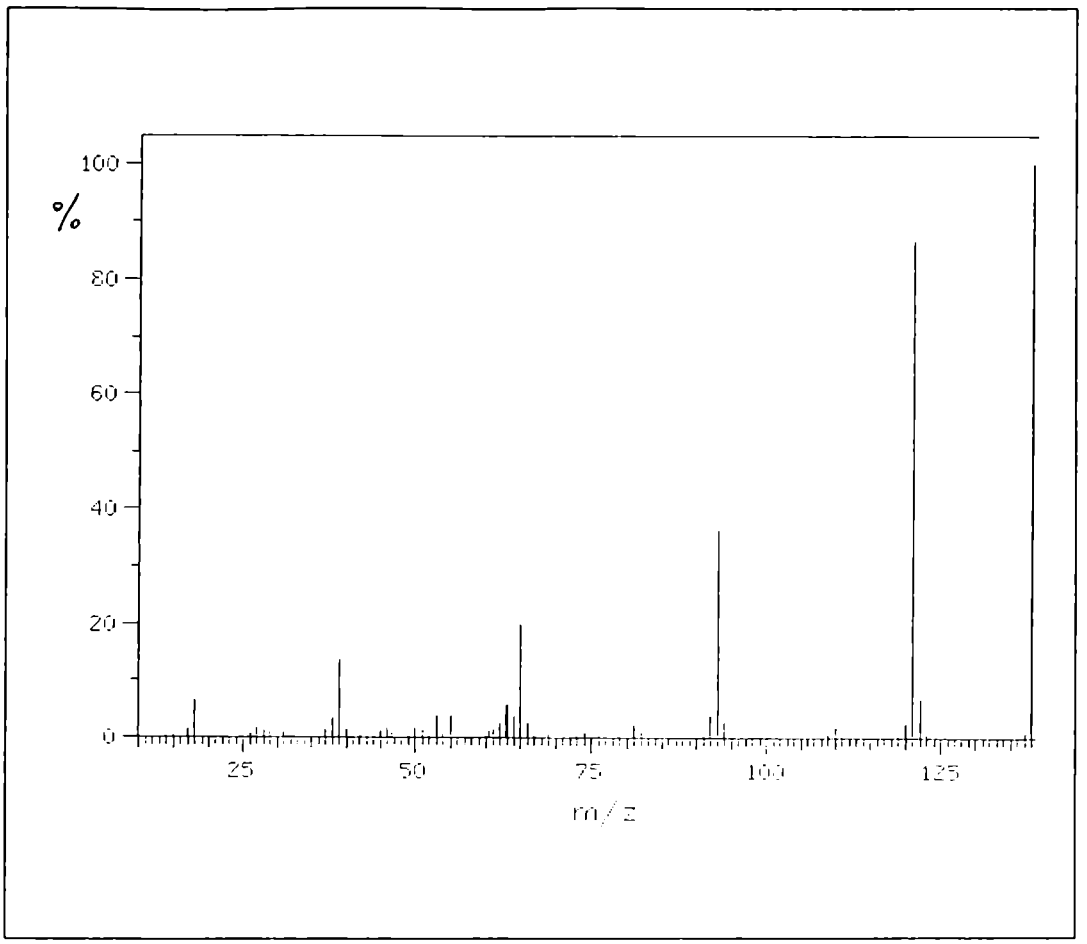


Fig. 84 Spectrulde masă al acidului 3 hidroxi benzoic

Exemplul 3 Reactivul: acidul 2- hidroxi 5 – sulfobenzoic benzoic

Spectrele IR, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C şi spectrul de masă sunt prezentate în figurile 85, 86, 87 respectiv 88. Poziţia benzilor din spectrul IR indică existenţa in moleculă a unui nucleu aromatic şi a unor grupări –COOH, –OH şi R–SO_2–OH. În spectrul RMN ^{1}H înregistrat cu un aparat de 90 MHz se disting 3 semnale. Pe baza tabelelor de deplasări chimice se face atribuirea acestora. Rezultatul este prezentat în aceeaşi figură. În spectrul RMN ^{13}C se disting 7 tipuri de atomi de carbon, atribuirea semnalelor fiind prezentată în aceeaşi figură. Spectrul de masă confirmă existenţa unui singur compus cu semnalul ionului molecular la m/z = 218 şi cu cel al semanlul de bază a m/z = 200, iar fragmentarea moleculei confirmă structura atribuită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

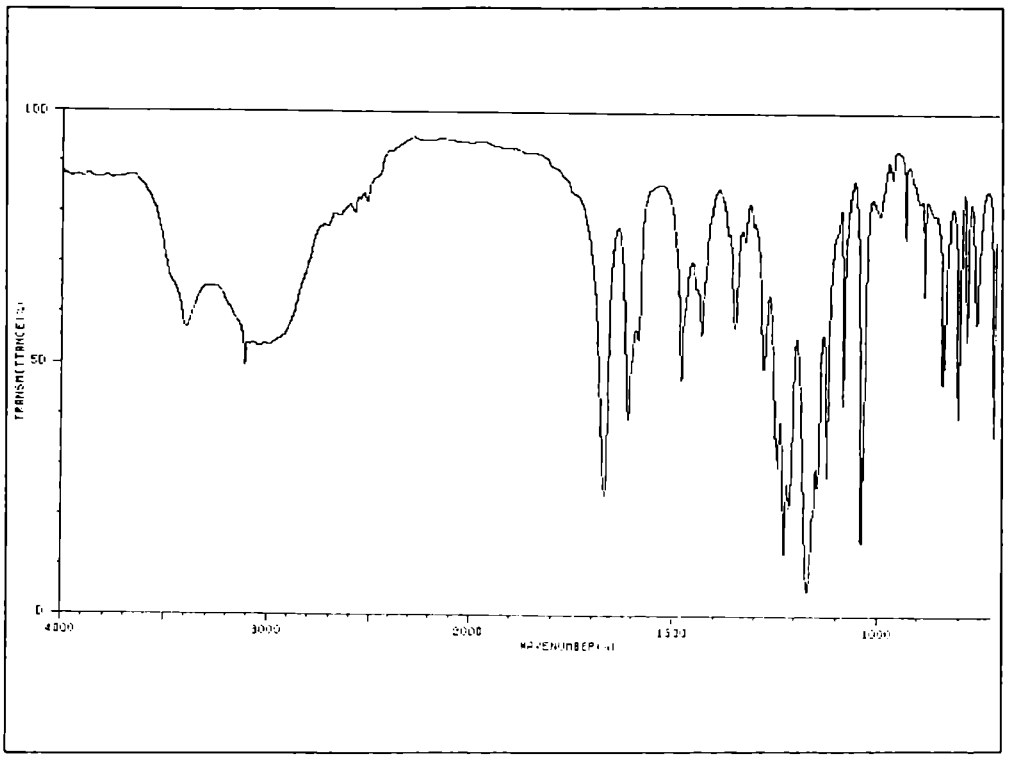


Fig. 85 Spectrul IR al acidului 2-hidroxi 5-sulfobenzoic

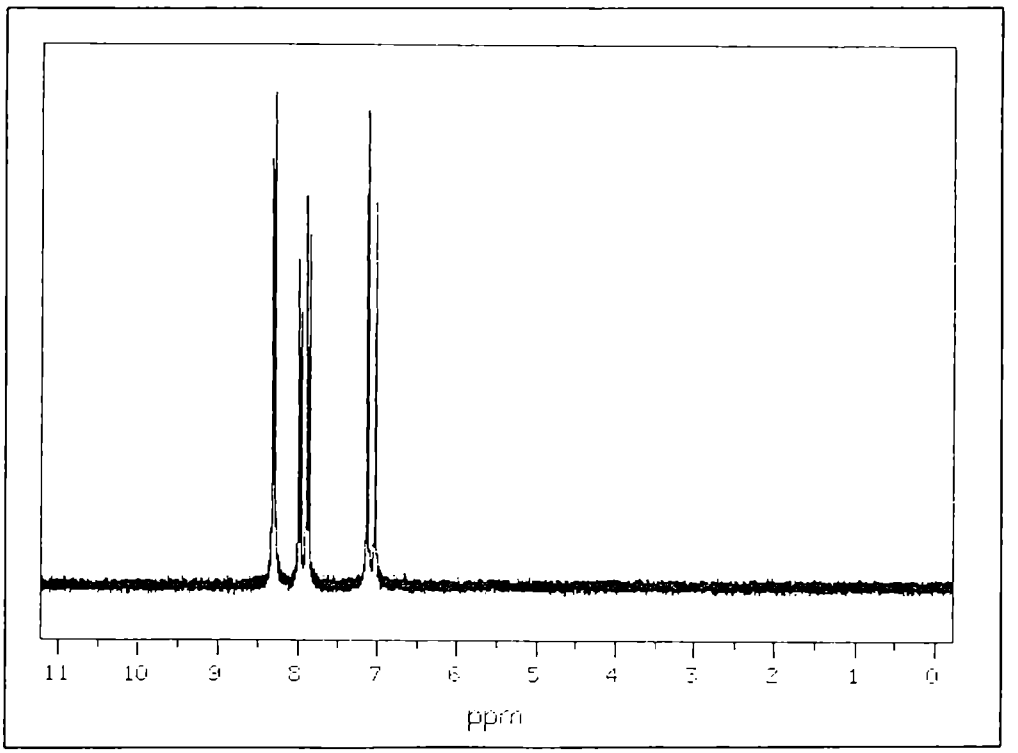


Fig. 86 Spectrul RMN ^{1}H al acidului 2-hidroxi 5-sulfobenzoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

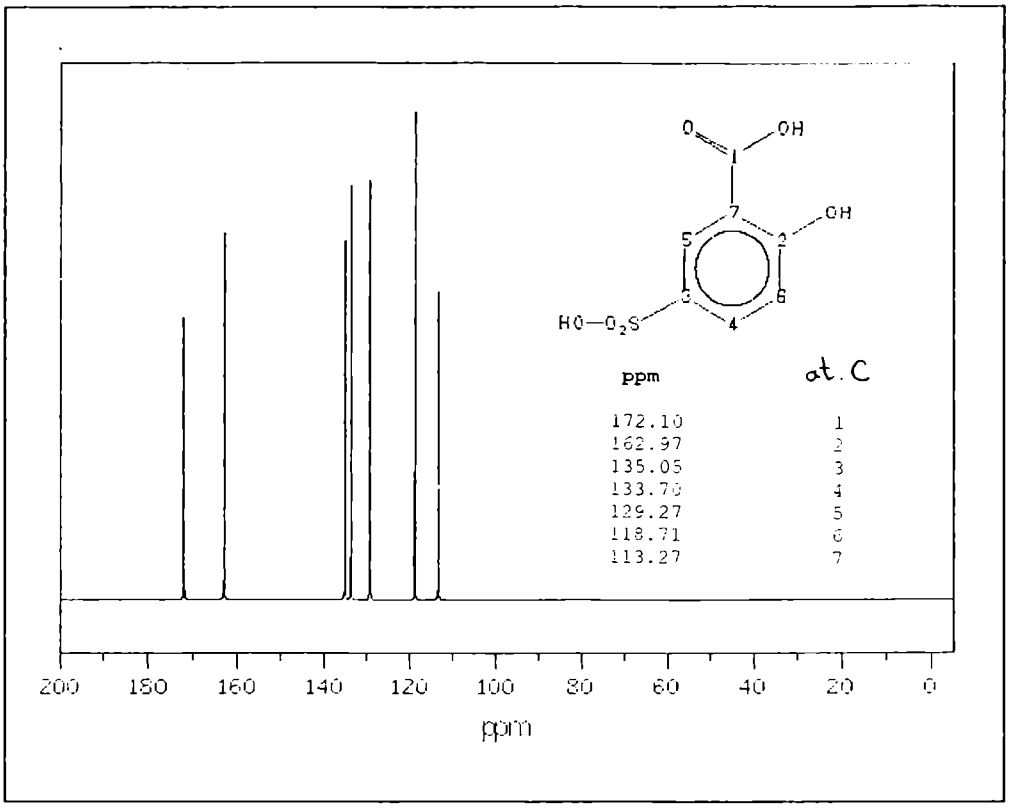


Fig. 87 Spectrul RMN ^{13}C al acidului 2-hidroxi 5-sulfobenzoic

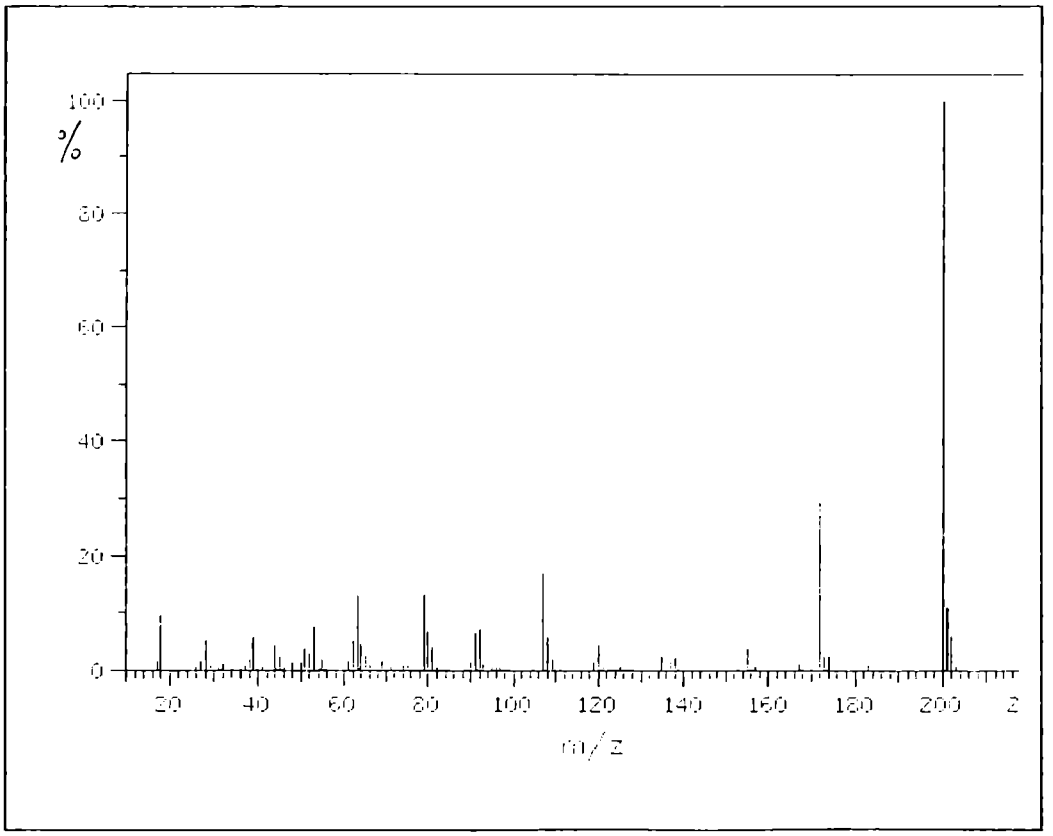


Fig. 88 Spectrul de masă al acidului 2-hidroxi 5-sulfobenzoic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 4 Reactivul: eterul 15 coroană 5

Spectrele IR, Raman, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, spectrul de masă şi spectrul RPE al complexului eterului cu ionii Cu^{2+} sunt prezentate în figurile 89 a şi 89 b, 90, 91, 92 respectiv 93. Poziţia benzilor din spectrul IR indică existenţa in moleculă a grupărilor $-CH_2-$ şi eter alifatic confirmate de spectrul Raman. În spectrul RMN ^{1}H înregistrat cu un aparat de 300 MHz se distinge un singur semnale, deoarece molecula este simetrică şi protonii sunt echivalenţi. Spectrul RMN ^{13}C are un singur semnal deoarece molecula este simetrică şi atomii de carbon sunt echivalenţi. Spectrul de masă confirmă existenţa unui singur compus cu semanlul de bază m/z = 45, iar fragmentarea moleculei confirmă structura atribuită. Spectrul RPE indică formarea unui complex între reactiv şi ionii de Cu^{2+}.

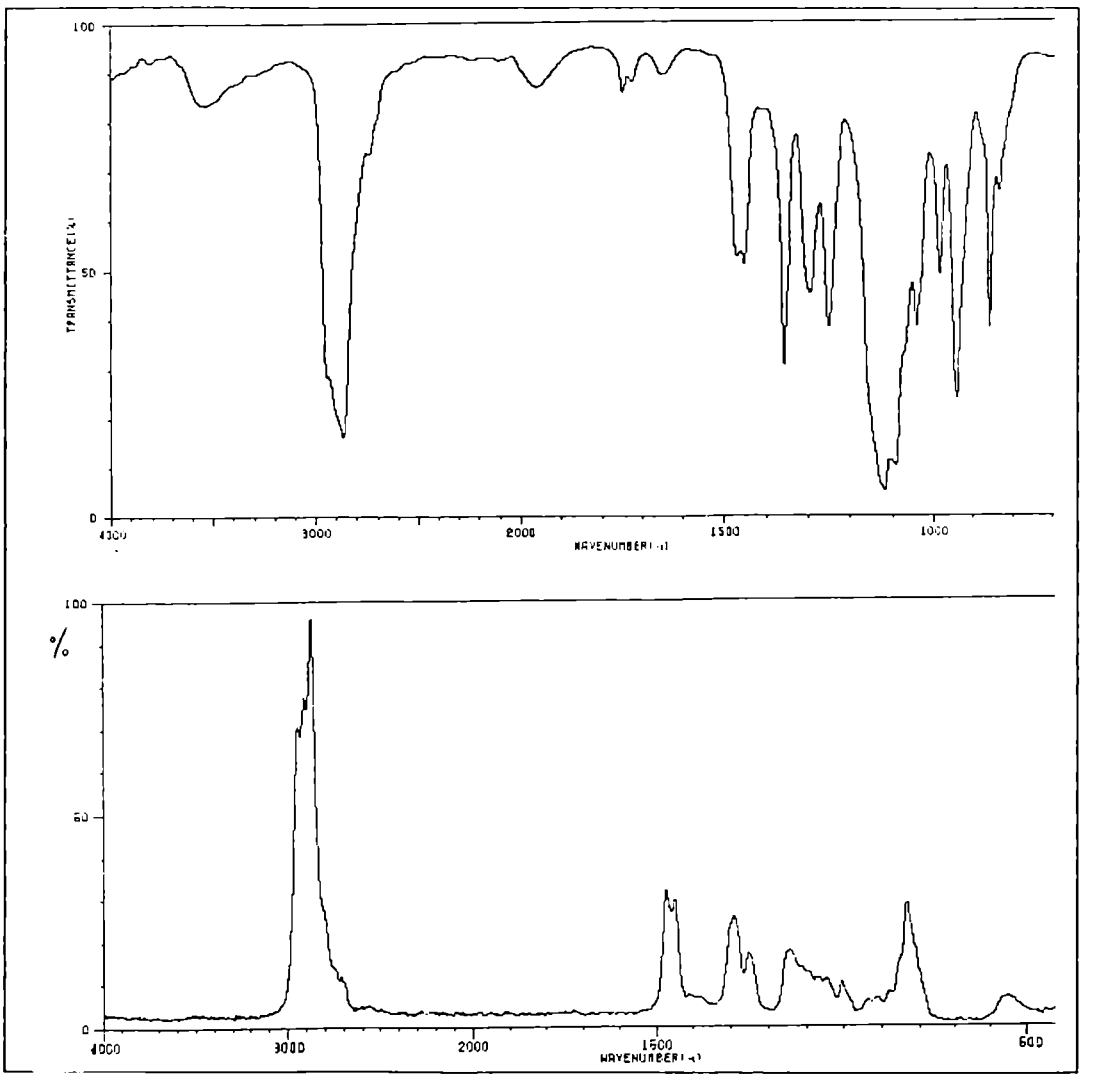


Fig. 89 a-Spectrul IR şi b– spectrul Raman ale eterului 15 coroană 5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

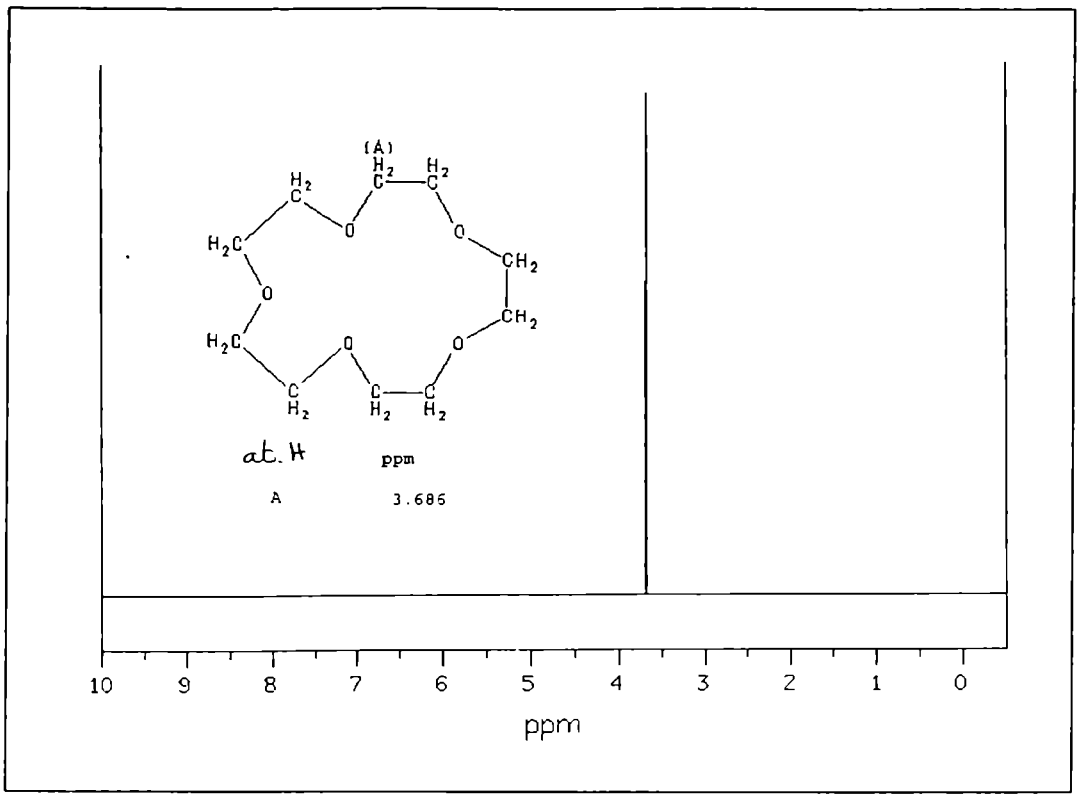


Fig. 90 Spectrul ^{1}H al eterului 15 coroană 5

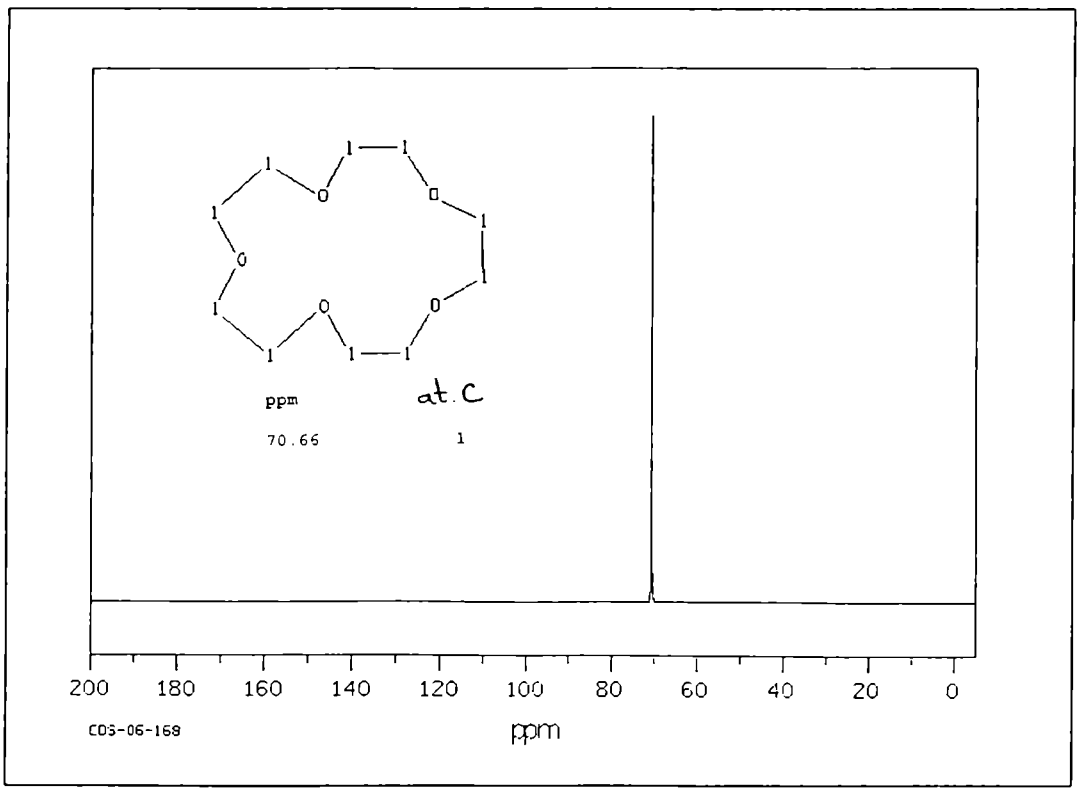


Fig. 91 Spectrul ^{13}C al eterului 15 coroană 5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

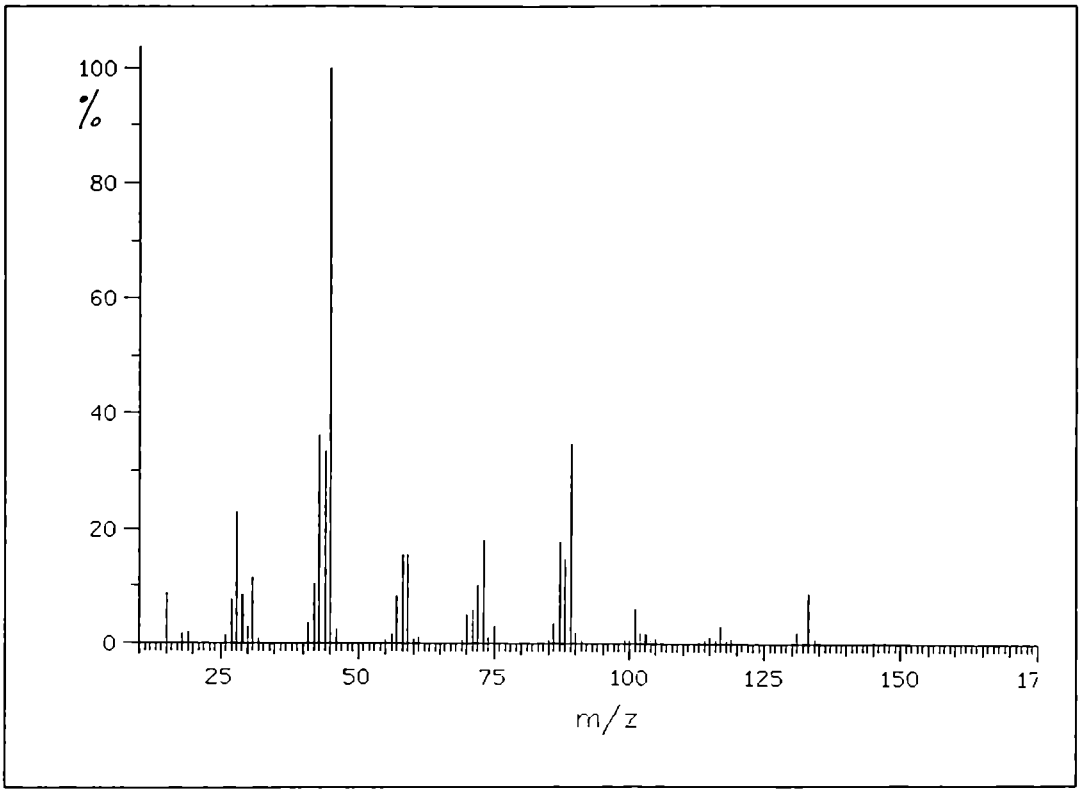


Fig. 92 Spectrul de masă al eterului 15 coroană 5

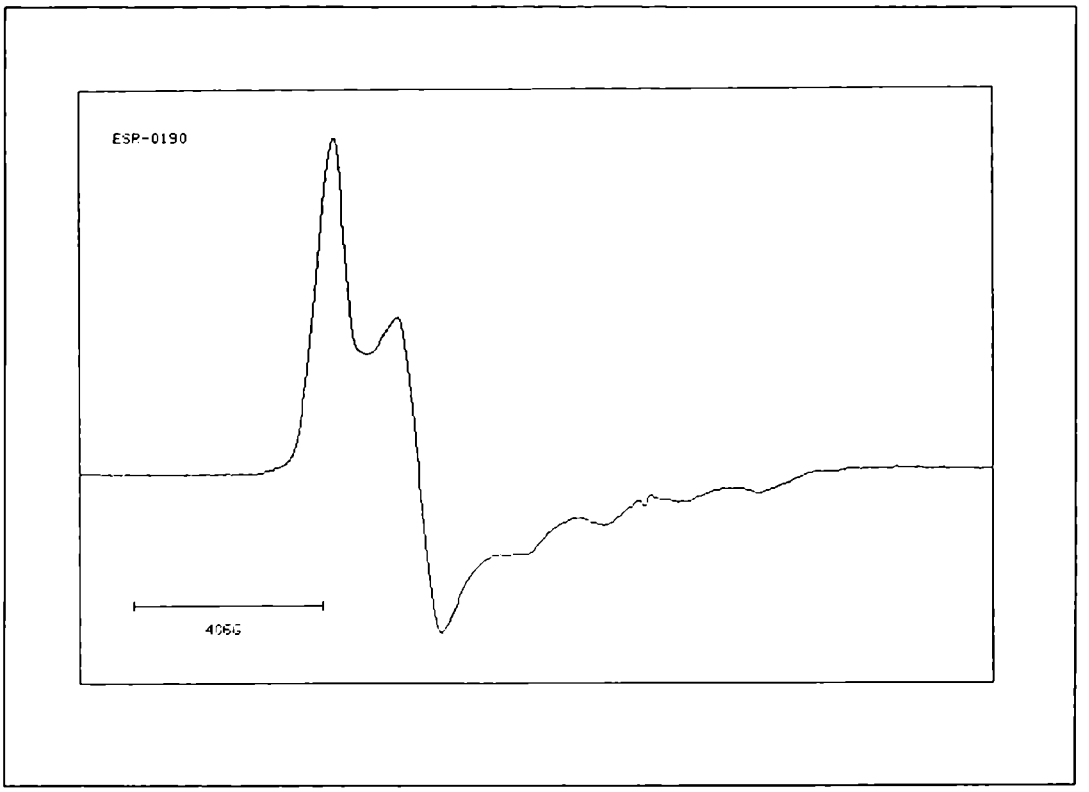


Fig. 93 Spectrul RPE al complexului eterului 15 coroană 5 cu ioni de Cu^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 5 Reactivul: oxima

Spectrele IR, Raman, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, spectrul de masă şi spectrele RPE al complecşilor oxinei cu ionii Cu^{2+} sunt prezentate în figurile 94 a şi 94 b, 95, 96, 97 respectiv 98. Poziţia benzilor din spectrul IR indică existenţa in moleculă a grupărilor >C=N– (1609 cm^{-1}), fenol şi nucleu aromatic confirmate şi de spectrul Raman. În spectrul RMN ^{1}H înregistrat cu un aparat de 400 MHz se disting 7 semnale, deoarece molecula este asimetrică şi protonii nu sunt echivalenţi. Sunt prezentate şi valorile constantelor de cuplaj. Spectrul RMN ^{13}C nouă semnale, deoarece molecula este simetrică şi atomii de carbon nu sunt echivalenţi. Spectrul de masă confirmă existenţa unui singur compus, iar fragmentarea moleculei confirmă structura atribuită. Spectrul RPE indică formarea unui complex între reactiv şi ionii de Cu^{2+}.

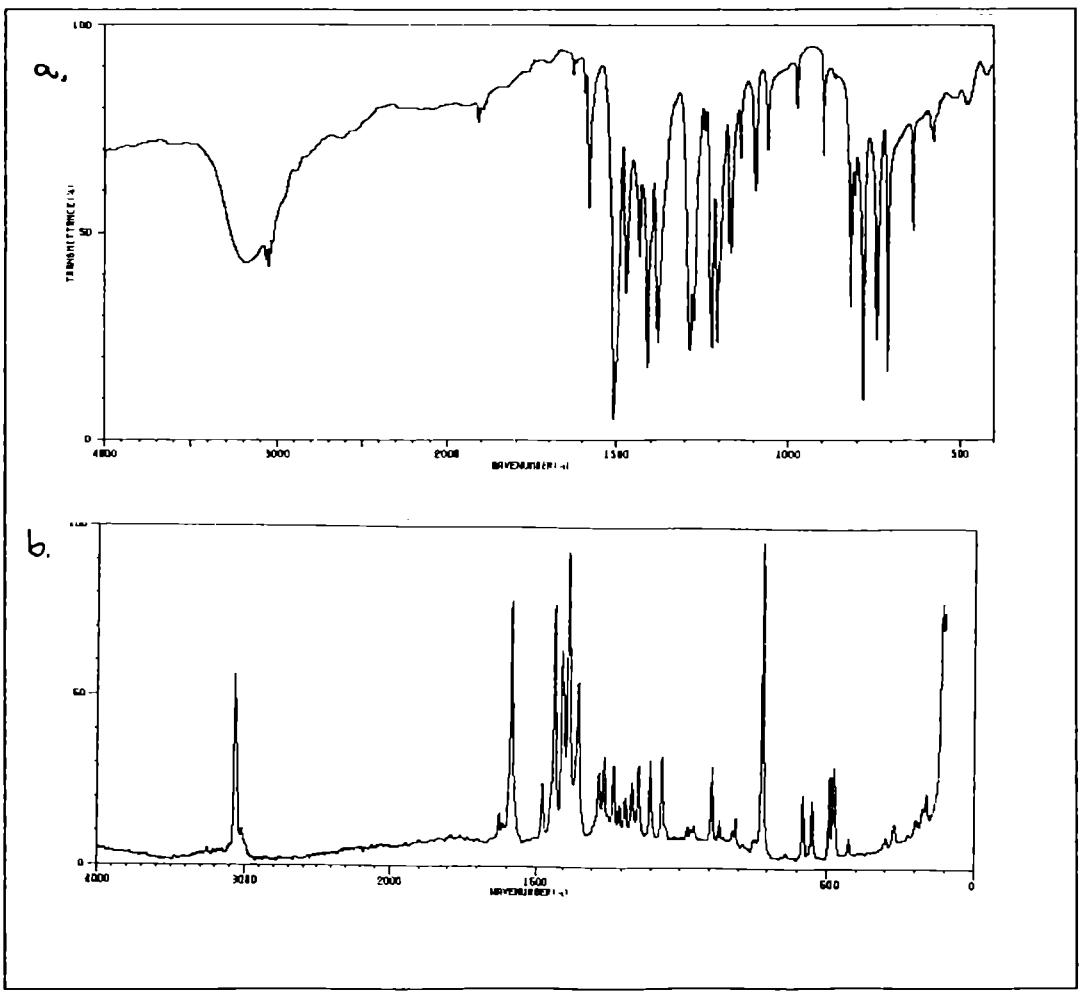


Fig. 94 a-Spectrul IR şi b– spectrul Raman ale oximei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

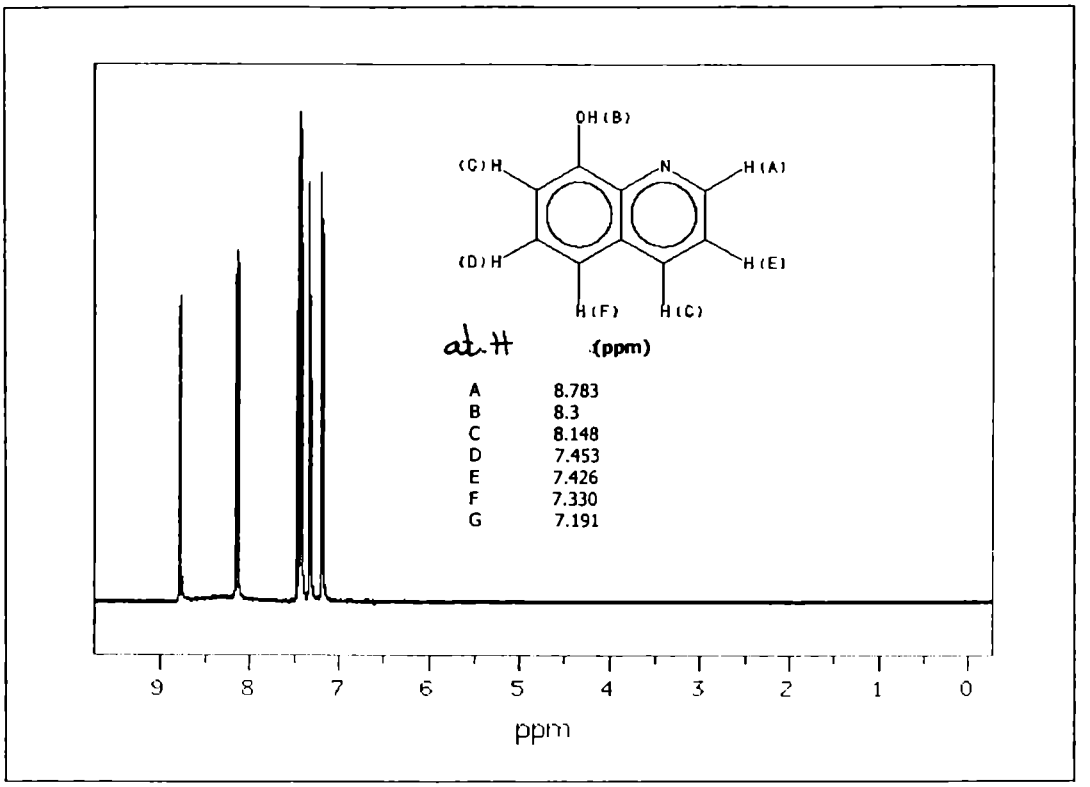


Fig. 95 Spectrul RMN ^{1}H al oximei

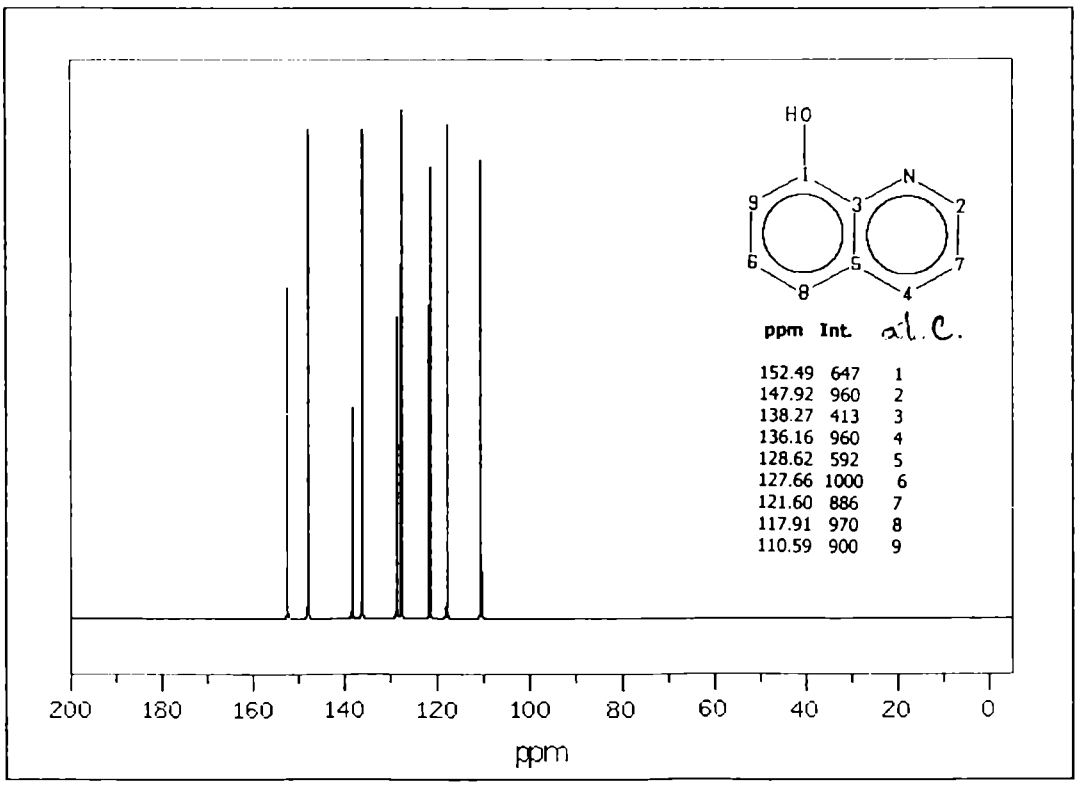


Fig. 96 Spectrul RMN ^{13}C al oximei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

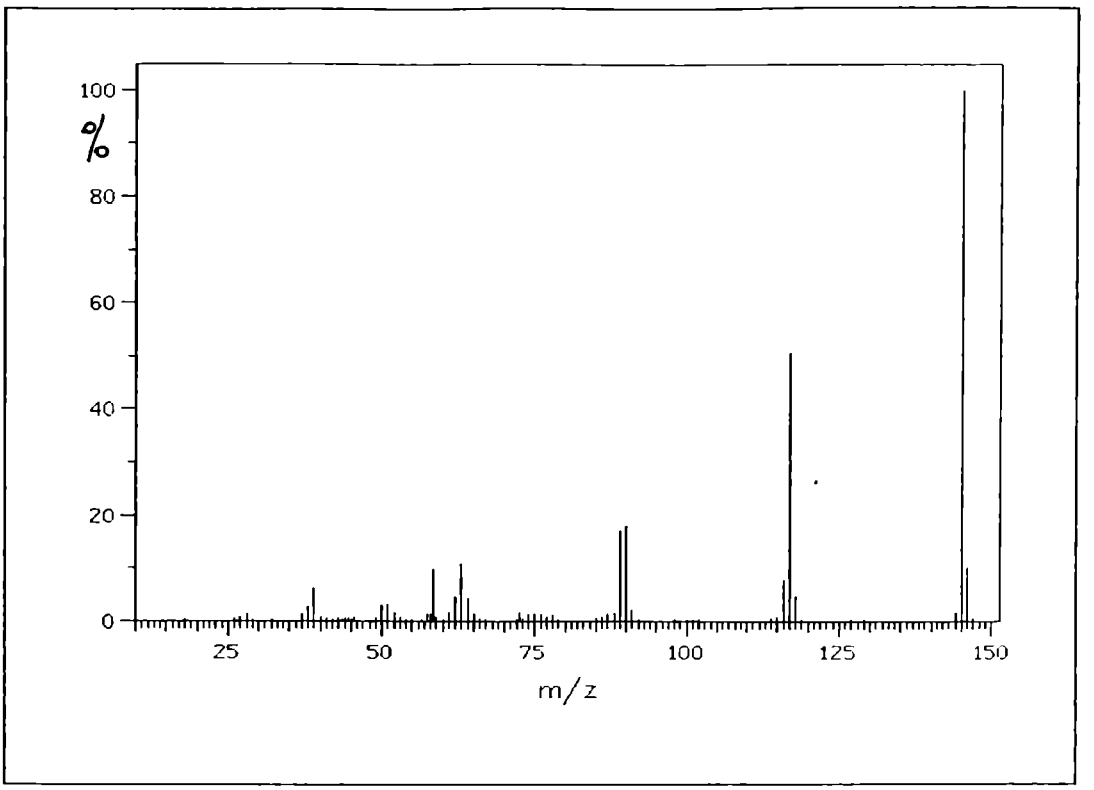


Fig. 97 Spectrul de masă al oximei

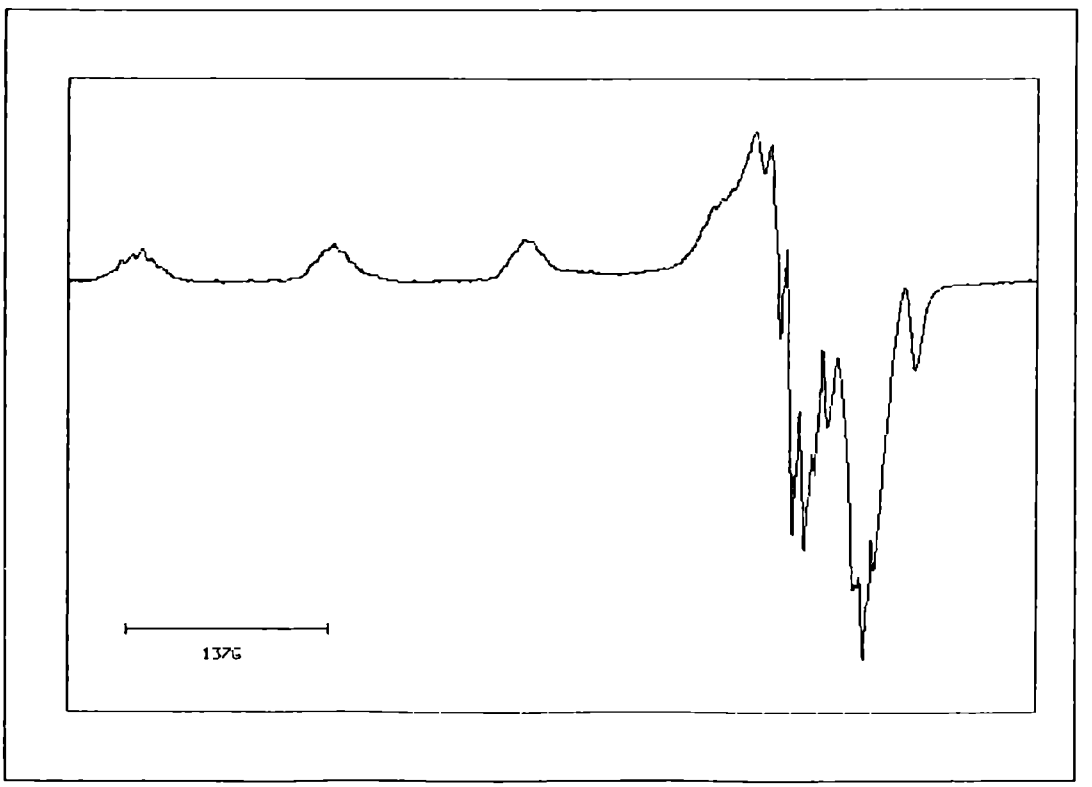


Fig. 98 Spectrul RPE al complexului oximei cu ioni de Cu^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. Avram, N. *Introducerea în spectroscopia Raman*, Ed. Facla, Timişoara, 1982.
2. Baiulescu, G.E., Năşcuţiu, T. *Metode fizice de analiză a urmelor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.
3. Balaban, A.T., Banciu, M., Pogany, I. *Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
4. Bria, M. *Résumé de RMN 2 D*, Ed. Université de Lille I, Lille, 1995.
5. Christian, G. *Analytical Chemistry*, 5nd ed., John Wilez and Sons, 1994.
6. Ciureanu, M. *Spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1989.
7. Derome, A. E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon, 1987.
8. Dumitrescu, V. *Analiză Instrumentală* ed. Universităţii Buc., 1995.
9. Grosu, I., Mager, S., Plé G., Dărăbanţu, M. *Aplicaţiile RMN în analiza structurală organică*, Cluj University Press, 1996.
10. Günter, H. *La spectroscopie de RMN*, Ed. Masson, Paris, 1994.
11. Hamon, M., Pellerin, F., Guernet, M., Mahuzier, G. *Méthodes spectrales et analyse organique*, 2nd ed., Ed. Masson, Paris, 1990.
12. Longevialle, P. *Principes de la spectrometrie de masse des substances organiques*, Ed. Masson, Paris, 1981.
13. Luca, C., Enea, O. *determinarea constantelor analitice*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
14. Luca, E., Bărboiu, V. *Analiză structurală prin metode fizice* vol. I, Ed. Academiei, Bucureşti, 1984.
15. Luca, E., Bărboiu, V. *Analiză structurală prin metode fizice* vol. II, Ed. Academiei, Bucureşti, 1985.
16. Magearu, V. *Controlul analitic al proceselor biotehnologice*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.
17. Perkampus, H.H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
18. Pilbrow, J. R. *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Ed. Oxford University Press, New York, 1990.
19. Popa, G., Moldoveanu, S. *Reactivi organici în chimia analitică*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1976.
20. Rao, C.N.R. *Ultra-Violet and Visible Spectroscopy*, 2nd ed., Ed. Butter Worths London, 1972.
21. Schwedt, G. *Atlas de Poche des Méthodes d'analyse*, Ed. Médicine – Sciences, Flammarion, Paris, 1993.
22. Skoog, D.A., Learz, J.J. *Pricnciples of instrumental Analysis*, Ed. Saunders College, Publishing, England, 1992.
23. Stothers, J. B. *Carbon –13 NMR Spectroscopy*, Ed. accademic Press, New York, 1972.
24. Tănase G. I. *Analiză Instrumentală. Metode spectrometrice de analiză* Ed. Universităţii Buc., 1991.

VERIFICAT 2007

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VERIFICAT
2017

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 884/2002 la
Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DE SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitară
CAROL I

DATA RESTITUIRII		
26. MAI. 2002		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

65000 lei

ISBN 973-575-622-6

Lei 65000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro